



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
www.tul.cz



FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**KONTROLOVANÉ UKLÁDÁNÍ NANOVLÁKENNÝCH
VRSTEV ZA POUŽITÍ METODY ELEKTROSTATICKÉHO
ZVLÁKŇOVÁNÍ**

**CONTROLLED DEPOSITION NANOFIBROUS LAYERS
BY USING ELECTROSPINNING PROCESS**

Autor práce:

Jakub Pankrác

Vedoucí práce:

Ing. Jiří Chvojka

Liberec 2013

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra netkaných textilií

Studijní program: Textil - B3107

Studijní obor: Netkané textilie

Rozsah práce: 53

Počet stran textu: 46

Počet obrázků: 28

Počet tabulek: 1

Počet grafů: 2

Zde bude vložena stránka

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, software atd.) uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

V Liberci dne

podpis:

*Rád bych vyjádřil své poděkování vedoucímu mé bakalářské práce, panu **Ing. Jiřímu Chvojkovi** za čas a úsilí, který mi věnoval po dobu studia i v průběhu sestavování této práce. Mé velké díky patří i panu **Ing. Pavlu Pokornému, Ph. D.**, který mi poskytl cenné rady a napomohl mi při rozhodování, jakým směrem se v práci vydat. Velký dík patří i mé rodině, která mě podporovala po celou dobu studia.*

Anotace

Vybrané téma bakalářské práce se zabývá zpracováním rešerše v oblasti fokusace nanovláken a sestrojením laboratorního zařízení, pomocí kterého bude možné usměrnit nanovlákenou vrstvu pomocí elektrostatické čočky. Následně podrobit fokusovanou a nefokusovanou vrstvu mikroskopové analýze. Hlavním účelem fokusace je zamezit ztrátám nanovláken při samotném procesu elektrostatického zvlákňování, kdy zejména polymerní materiály využívající se v medicínském průmyslu jsou finančně nákladné.

Klíčová slova:

- Polymerní proud
- Elektrostatická čočka
- Fokusace
- Nanovlákná

Annotation

Selected topic of the thesis deals with the processing of search in nanowires focusing area and with constructing laboratory equipment with which it will be possible to streamline nanofiber layer by electrostatic lenses. Subsequently focusing and nonfocusing layer will be microscopically analyzed. The main purpose of focusing is to avoid loss of nanofibers in the actual process of electrospinning, especially when using polymeric materials in the medical industry are costly.

Key words:

- Polymer jet
- Electrostatic lens
- Focusation
- Nanofibers

Obsah

1. Úvod	12
1.1 Nanovláknna	13
1.2 Přírodní a syntetická vlákna	14
1.3 Metody přípravy nanovláken	14
2. Elektrostatické zvlákňování	18
2.1 Historie elektrostatického zvlákňování	18
2.2 Podstata procesu elektrostatického zvlákňování	20
2.3 Tvorba Taylorova kuželu	22
2.4 Nestabilita polymerního proudu	23
3. Aplikace nanovláken	25
3.1 Tkáňové inženýrství	25
3.2 Filtrace	26
4. Současný stav	26
5. Rešeršní část	26
5.1 Problematika elektrostatického zvlákňování	27
5.2 Výsledky práce J. M. Deitzel	30
5.3 Elektrostatický vítr	33
5.3.1 Podstata vzniku elektrostatického větru	33
5.3.2 Rozdíl mezi větry různých polarit	34
6. Experiment	36
6.1 Počáteční pokusy	36
6.2 Počítačová simulace	36
6.3 Mlžné zařízení	38
6.4 Laboratorní zařízení	40
6.5 Fokusace pomocí čoček	41
6.6 Výsledky fokusace	43

7. Diskuze.....	50
8. Závěr	51
9. Použité zdroje	52

Seznam obrázků

Obr. 1-1 Nanovláknno [12]	13
Obr. 1-2 Proces dloužení [7]	15
Obr. 1-3 Proces podložkové syntézy [7]	16
Obr. 1-4 Proces fázové separace [7]	17
Obr. 2-1 Zařízení elektrostatického zvlákňování [2].....	21
Obr. 2-2 Taylorův kužel [12].....	21
Obr. 2-3 Detailní zobrazení Taylorova kuželu [6].....	22
Obr. 2-4 Renekerův model nestability polymerního proudu [10]	23
Obr. 2-5 Zobrazení nestability polymerního proudu [7].....	24
Obr. 5-1 Přístroj pro elektrostatické zvlákňování a polymerní proud [9]	27
Obr. 5-2 Siločáry vypočtené pro jehlu a kolektor v uzavřené geometrii [9].....	28
Obr. 5-3 Přístroj pro fokusaci nanovláknenné vrstvy [9]	31
Obr. 5-4 Siločáry elektrického pole v uzavřené geometrii [9].....	32
Obr. 5-5 Zvlákněná plocha v experimentu Deitzela [9]	32
Obr. 5-6 Princip vzniku elektrického větru v blízkosti elektrody s kladnou polaritou [9]	34
Obr. 5-7 Ohýbání plamene svíčky pomocí elektrického větru různých polarit [9].....	35
Obr. 6-1 Grafická simulace programu COMSOL Multiphysics 4.2	37
Obr. 6-2 Zvláknovací zařízení napojené na mlžné zařízení.....	38
Obr. 6-3 Schéma laboratorního zařízení.....	40
Obr. 6-4 Schéma přístroje pro fokusaci nanovláknenné vrstvy	43
Obr. 6-5 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 1.....	44
Obr. 6-6 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 2.....	45
Obr. 6-7 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 3.....	45
Obr. 6-8 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 4.....	46
Obr. 6-9 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 5.....	47
Obr. 6-10 Nanovláknenná vrstva v 10 000 násobném zvětšení	48
Obr. 6-11 Průměr vláken fokusované nanovláknenné vrstvy	48
Obr. 6-12 Průměr vláken nefokusované nanovláknenné vrstvy	49

Seznam tabulek

Tab. 6-1 Výsledky velikostí zvlákněných ploch.....	41
--	----

Seznam zkratk

PEO	Polyethylenoxid
PDE	Parcialní diferenciální rovnice
PVC	Polyvinilchlorid
cm	centimetr
μm	mikrometr
nm	nanometr
atd	a tak dále

Seznam symbolů

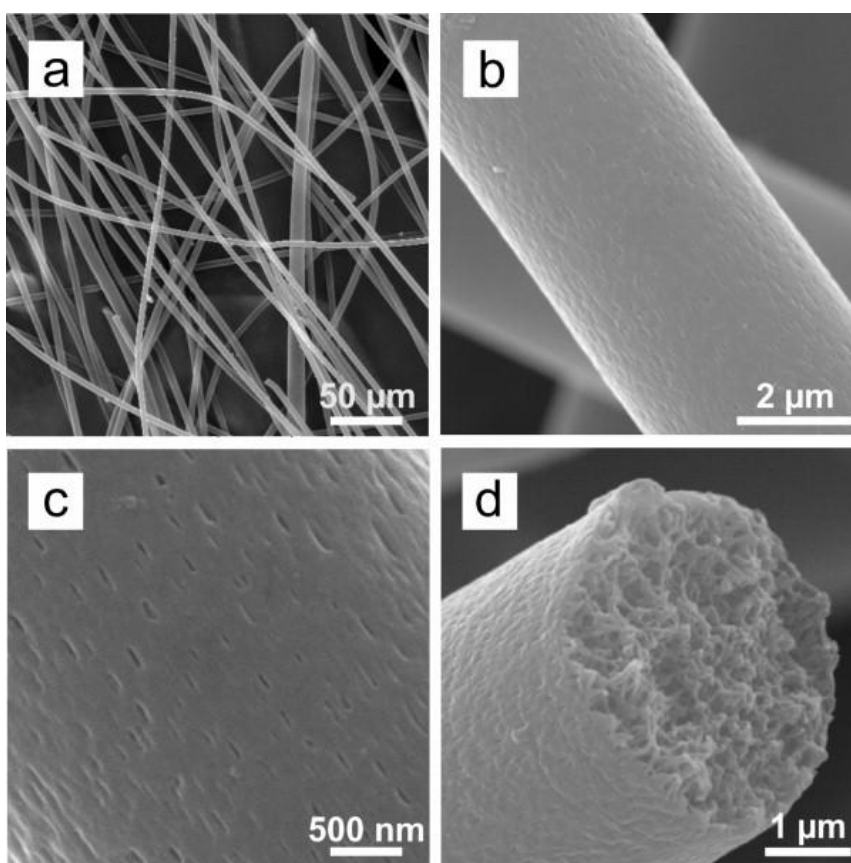
φ	Úhel kuželu
π	Ludolfovo číslo

1. Úvod

Polymerní látky jsou právem označovány jako materiály třetího tisíciletí. Jejich vlastností se využívá v mnoha odvětvích. Jedním z těchto odvětví, které pracují s polymerními látkami, je lékařský průmysl. Polymerní látky v tomto případě jsou velmi drahé. Jakékoliv případné ztráty při výrobě a zpracování samotných polymerních látek jsou velmi nákladné. Snahou je snížení plýtvání s těmito látkami a co nejvyšší možná výtěžnost při samotné výrobě. Z těchto nasbíraných poznatků jsem si pro svoji práci vybral experiment, ve kterém bude sestrojeno zařízení napomáhající zvýšení výtěžnosti výroby nanovlákné vrstvy za pomoci polymerního roztoku, metodou elektrostatického zvlákňování. Teoretická část práce je zaměřena na pojednání o nanovlákněch, jejich vlastnostech a využití. Uvedeny jsou metody přípravy nanovlákněné vrstvy. Další kapitoly jsou věnovány problematice elektrostatického zvlákňování. U této metody přípravy nanovlákněné vrstvy z polymerního roztoku je uveden proces výroby, vlivy umožňující a stěžující výrobu nanovlákněné vrstvy. V praktické části je již popsán experiment. Druhá část je koncipována od počátečních pokusů, ve kterých jsou zúročeny teoretické znalosti o procesu elektrostatického zvlákňování. Popsáno je také zařízení napomáhající usměrňování polymerního proudu. Samotné zařízení bylo sestrojeno na základě teoretických znalostí popsaných v první části práce. Dalším důležitým faktorem pro pochopení procesu elektrostatického zvlákňování bylo nasimulování procesu elektrostatického zvlákňování v softwarové aplikaci COMSOL Multiphysics 4.2. Program umožnil zobrazení teoretického chování polymerního proudu při procesu elektrostatického zvlákňování. Jelikož počítačová simulace neposkytovala data z reálných podmínek, bylo v dalším postupu použito mlžného aparátu. Zařízení za pomoci vytvoření mlhy simulovalo cestu polymerního proudu od elektrody směrem ke kolektoru, kdy po nasvícení byla viditelná reakce na fokusovací zařízení. Závěr experimentální části již obsahuje výsledky pokusů s polymerním roztokem a následné podrobení fokusované a nefokusované vrstvy mikroskopové analýze.

1.1 Nanovlákná

Nanovlákný se rozumí textilní výrobky o průměru menší než 1 mikrometr (μm) = 1000 nanometrů (nm). Nanovlákná, jenž jsou co do průměru v řádu nanometrů, se vyznačují několika významnými vlastnostmi. Vlákná mají velký měrný povrch, což je poměr povrchu vláken vůči jejich objemu, velkou pórovitost vlákenné vrstvy a malý rozměr pórů. Nanovlákná se vyznačují velkou tuhostí a houževnatostí. Nejsilnější nanovláknem by bylo schopné unést i šest slonů. Na obrázku 1a je zachycen mikroskopický snímek polystyrenových nanovláken, obrázek 1-1b a obrázek 1-1c znázorňuje povrch vlákna. Průřez nanovláknem je zobrazen na obrázku 1-1d.



Obr. 1-1 Nanovláknem [12]

Surovin, které se v současnosti mohou použít pro výrobu nanovláknenných materiálů je asi padesát. Výroba je možná z polymerů syntetických a přírodních.

Nanovlákná jsou označována za materiály třetího tisíciletí, které mají v budoucnu nahradit daleko dražší materiály a materiály náročnější na provoz. Jejich uplatnění se v současnosti aplikuje v medicíně, elektronice, automobilovém průmyslu, dále ve filtraci, v ochraně životního prostředí, nanokompozitech, energii, informačních technologiích, ochranných pomůckách a bariérách. Především v medicíně a filtračních aplikacích slibují nanovláknenné materiály masové využití. [1]

1.2 Přírodní a syntetická vlákna

Přírodní vlákna vlny, bavlny, lnu a přírodního hedvábí se od pradávna používala jak v oděvnictví, tak i technických textiliích, jako například závěsy torzních vah, lana a podobně. Textilie vytvořená z vláken se řadí mezi nejstarší produkty, zejména až v druhé polovině 20. století se staly zajímavými pro fyziku. Začalo to ke konci 19. století výrobou syntetických vláken, která měla již definované vlastnosti průměrů a délkové hmotnosti. Postupem času, tedy přesněji řečeno ve 20. století se přešlo na syntetická vlákna polymerová. S pomocí fyziky z nich bylo možné připravit technické textilie. Postupem času docházelo ke snižování průměrů vláken na vlákna mikronová, submikronová až na nanovlákná. Tyto vlákna jsou zvláštní svými jak fyzikálními, tak povrchovými vlastnostmi. Ve srovnání s vlákny přírodními můžeme jejich podobnost vidět s vlákny submikronovými, vlákny z přírodního hedvábí a s pavučinovými vlákny. [1]

1.3 Metody přípravy nanovláken

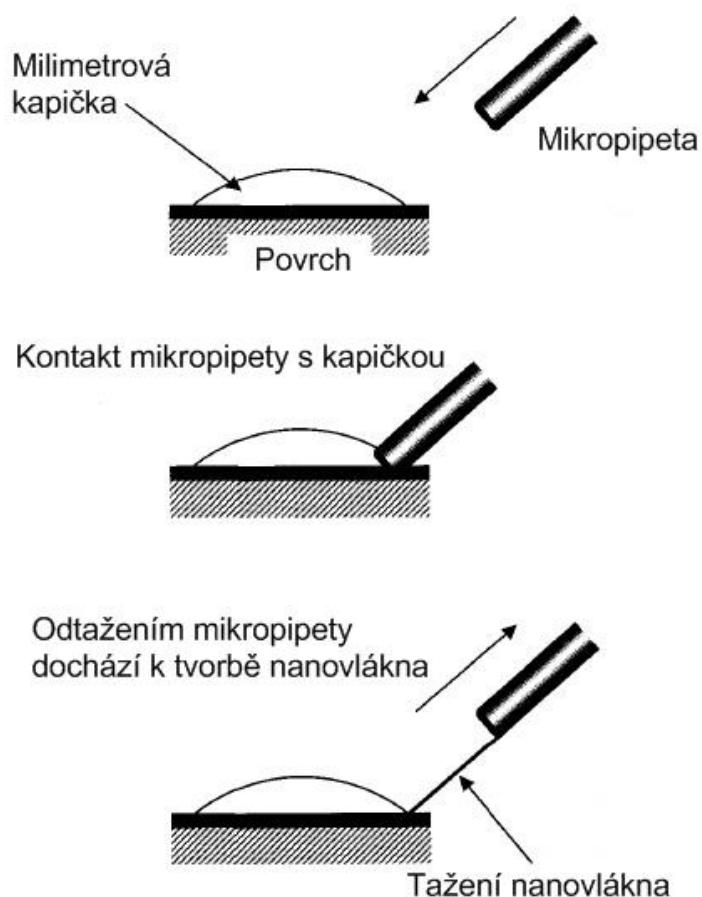
Existují různé způsoby výroby nanovláken. Mezi nejznámější způsoby se řadí technologie jako dloužení pro výrobu mikro a nanovláken za pomoci mikropipety o průměru několika mikrometrů. Podložková syntéza využívající se k produkci uhlíkových nanoturubic. Fázová separace, metoda používající se k výrobě nanoporézních nanovláken. Elektrostatické zvlákňování se řadí mezi nejlevnější a nejjednodušší způsoby jak produkovat nanomateriály. Elektrostaticky vyrobená nanovlákná mají nepostradatelný význam v rozvojových zemích.

Produkce nanovláken v těchto zemích pomáhá oživit techniku a ekonomiku. Strukturovaná polymerní vlákna s průměrem v rozsahu několika mikrometrů do desítek nanometrů se využívají v různých aplikacích.

V současnosti je možné nízko nákladově produkovat vysokopevnostní vlákna z biodegradabilních a obnovitelných zdrojů odpadních produktů. Uvedený způsob umožňuje zmírnit dopad výroby nanovláknenných materiálu na životní prostředí.
[2]

Dloužení

Název byl převzat z anglického slova drawing. Podobnost lze najít ve vlnářském průmyslu. Metoda dloužení je založena na principu tažení vláken z kapek. Touto metodu se dají získávat dlouhá jednotlivá nanovlákna. Proces dloužení je graficky znázorněn na obrázku 1-2.

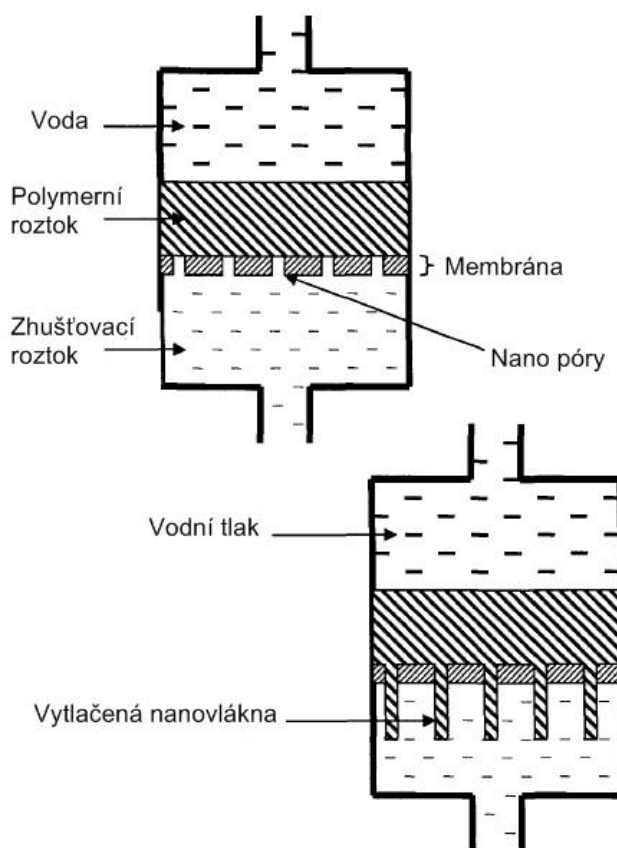


Obr. 1-2 Proces dloužení [7]

Polymerní nanovlákná mohou být získána přímo z viskózního roztoku polymeru nebo z taveniny, když dojde k mechanickému protažení kapky polymeru. Zvlákňování spočívá v ponoření mikropipety do polymerního roztoku (kapky) a jednoduché vytáhnutí vláken o malém průměru kolem 60 nm (nanometr) a délky až 500 mm. Výsledná nanovlákná mohou být ručně orientována do urovnané řady nebo vytvarované do řad prostřednictvím automatizovaných postupů. U této metody bylo vynalezeno rotačního sběrného systému, díky kterému je možné nepřetržitě čerpat nanovlákná z trysky a zároveň je ukládat do nanovlákněné vrstvy. [7]

Podložková syntéza

V angličtině pod názvem template synthesis. Tato metoda, obrázek 1-3 využívá pro tvorbu nanovláken, nebo nanotrubiček membránu s nanorozměrnými póry. Vyrábět lze nanovlákná z několika materiálů.

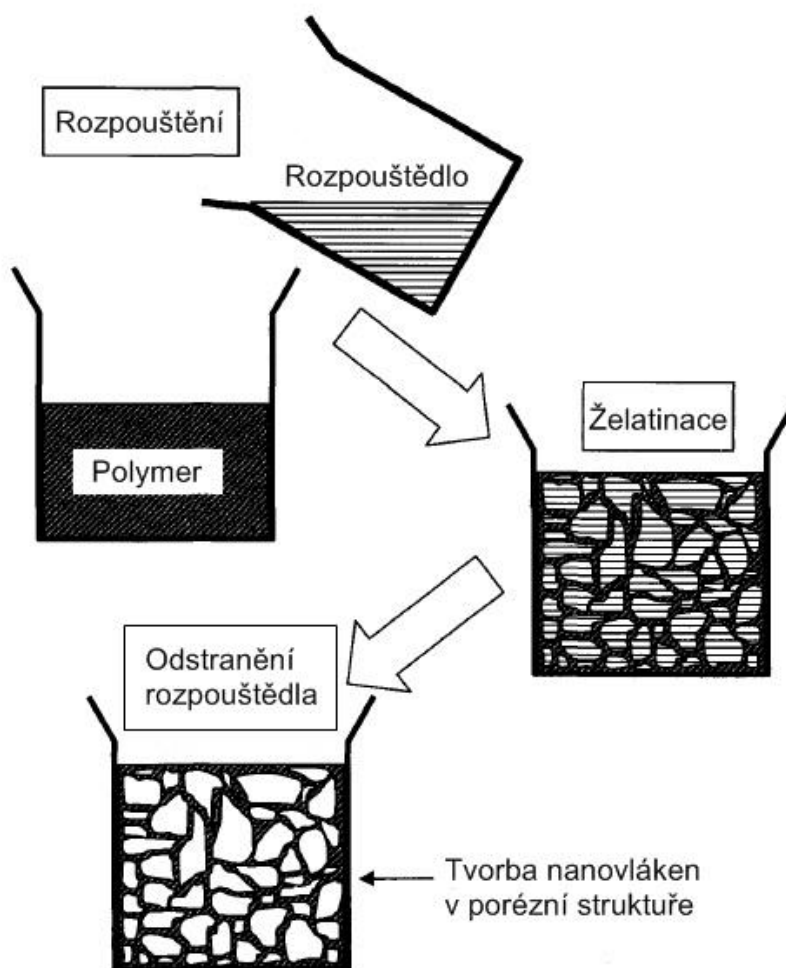


Obr. 1-3 Proces podložkové syntézy [7]

Zvlákňují se materiály elektricky vodivých polymerů, polovodičů, kovů a uhlíku. Nevýhodou dané metody je její neschopnost produkce samostatných vláken. [7]

Fázová separace

Anglický název tohoto procesu nese název phase separation. Produkce začíná přípravou homogenního roztoku, po dosažení teploty gelace dochází k vyjmutí gelu. Teplota želatinace, teplota při níž koloidní roztok tuhne v gel, se odvíjí od koncentrace roztoku.



Obr. 1-4 Proces fázové separace [7]

Po dosažení příslušné gelace dochází k vyjmutí gelu a vysušení za pomoci mrazového sušení. Proces výroby metodou fázové separace zobrazuje obrázek 1-4.

Mezi výhody patří menší finanční a energetické náklady na laboratorní zařízení. Nevýhodou tohoto procesu je nemožnost řízení výroby průměrů nanovláken. [7]

Elektrostatické zvlákňování

Často se používá i anglický název electrospinning. V současnosti se jedná o metodu, která je jako jediná schopná sériové produkce jednotlivých kontinuálních nanovláken. Další výhodou je možnost zpracování různých druhů polymerů, což jí předurčuje ke komerčnímu využití, zejména pak v lékařském odvětví. Metoda elektrostatického zvlákňování bude detailněji popsána v následujících kapitolách. [7]

2. Elektrostatické zvlákňování

Electrospinning má své kořeny v electrosprayingu. Proces elektrostatického zvlákňování v současnosti představuje atraktivní přístup ke zpracování polymerních biomateriálů. Zároveň je v tomto procesu možné regulovat morfologii, pórovitost a skladbu výsledných nanovláken s využitím jednoduchého zařízení. [3]

V následujících kapitolách bude pojednáno detailněji o procesu elektrostatického zvlákňování. Postupně bude čtenář seznámen s historií procesu. Následně se autor seznámí s podstatou elektrostatického zvlákňování a tvorbou Taylorova kuželu.

2.1 Historie elektrostatického zvlákňování

Během pozdních let 15. století popsal William Gilbert chování magnetických a elektrostatických jevů. Jeho práce byla prvním příkladem toho, jak by se měla věda v budoucnu v oblasti magnetických a elektrostatických jevů vyvíjet. Od královny Alžběty I. se mu dostalo finanční podpory pro jeho výzkum. Následně se přestěhoval do Londýna, kde ovšem onemocněl dýmějovým morem a zemřel. Nicméně dokázal experimentovat s magnetickými silami z magnetovce (přírodní magnet) a elektrostatickými silami, kdy dosáhl jejich vyvolání třením jantaru.

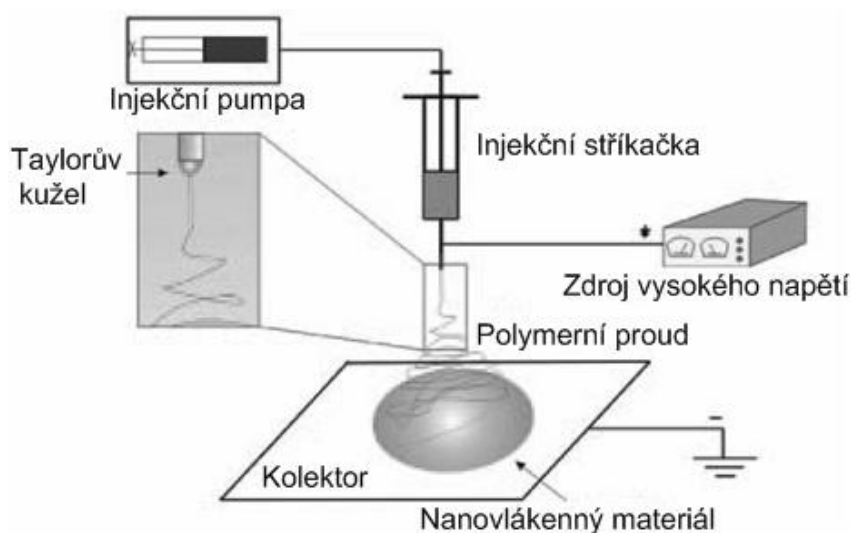
Experiment se zabýval vhodným nabitím kusu jantaru a jeho vystavení v blízkosti kapky vody. Elektrostatickou silou vyvolanou jantarem se z kapky vody tvořil kuželovitý tvar, ze kterého následně docházelo k vytrysknutí malých kapiček vody směrem k jantarovému kusu. Jednalo se tak o první pozorovatelný jev zvaný electrospraying. Poprvé byl popsán proces elektrostatického zvlákňování v roce 1902, kdy si ho nechal Cooley ve Spojených státech amerických patentovat pod názvem: "Přístroje pro elektrické rozstříkávání vláken". Ve svém patentu popisuje metodu tvorby příze za použití vysokého napětí. Během této fáze ve vývoji elektrostatického zvlákňování bylo rozpoznáno, že k dosažení tvorby příze je nutná viskózní kapalina. Následně za pomoci intenzity elektrického pole v jeho určitém rozsahu dojde k nestabilitě tvaru kapky a tvorby příze. Dalšího významného vývoje v oblasti elektrostatického zvlákňování dosáhl John Zeleny, který publikoval práci. Zaměření jeho výzkumu se zabývalo chováním kapky roztoku na konci kovové kapiláry za působení elektrostatických sil. Práce byla publikována v roce 1914. Mezi lety 1964 až 1969 představil Sir Geoffrey Ingram Taylor teorii o chování procesu při elektrostatickém zvlákňování. Taylorova práce přispěla k dalšímu pochopení elektrostatického zvlákňování. Publikoval chování a tvorbu kužele na konci kapky za působení elektrického pole. Tvorba kuželu byla vysvětlena matematickou modelací s působením elektrického pole. Podle autora byl také pojmenován Taylorův kužel. Souběžně s akademickou prací Zeleného a Taylora přicházely další patenty. Zajímavé zařízení sestrojil Cooley, které spočívalo v oddělení napájení od zvlákňovací hlavice. O první patent v oblasti zvlákňování z taveniny pomocí trysky se zasloužil Norton. V letech 1934 - 1944 sestrojil Formals zařízení pro kontinuální výrobu vlákna s využitím na klasických textilních strojích. Formalsovo zařízení bylo navrženo na bázi konstantního dodávání plniva do zásobníku a následné produkci vláken. Elektrostatické zvlákňování znovu oživil Doshi a Reneker, kteří se ho v roce 1995 snažili využít jako potencionální zdroj nano materiálů. Doshi a Reneker se zabývali procesem electrosprayingu, kde se v celku snadno produkovala vlákna s průměry v řádu nanometrů. Od roku 1995 zájem o procesy elektrostatického zvlákňování vzrostl, což dokazuje i počet vydaných publikací. V rozpětí let 1995 - 2000 bylo vydáno pouze 10 publikací.

V roce 2002 již bylo vydáno 50 publikací zabývajících se problematikou elektrostatického zvlákňování. Od roku 1995 došlo k dalšímu rozvoji elektrostatického zvlákňování. Reznik a spol. publikovali rozsáhlé práce, které se zaměřovali především na problematiku tvorby Taylorova kužele a následného vytrysknutí polymerního proudu. Dalším autorem zabývajícím se procesem elektrostatického zvlákňování byl Hohman, který společně se svými spolupracovníky zkoumá nárůst nestability polymerního proudu. Za důležité lze i považovat práce Yarina. Autor se ve svých pracech snažil popsat problematiku nestability polymerního proudu a zejména bičovací zóny. [3]

2.2 Podstata procesu elektrostatického zvlákňování

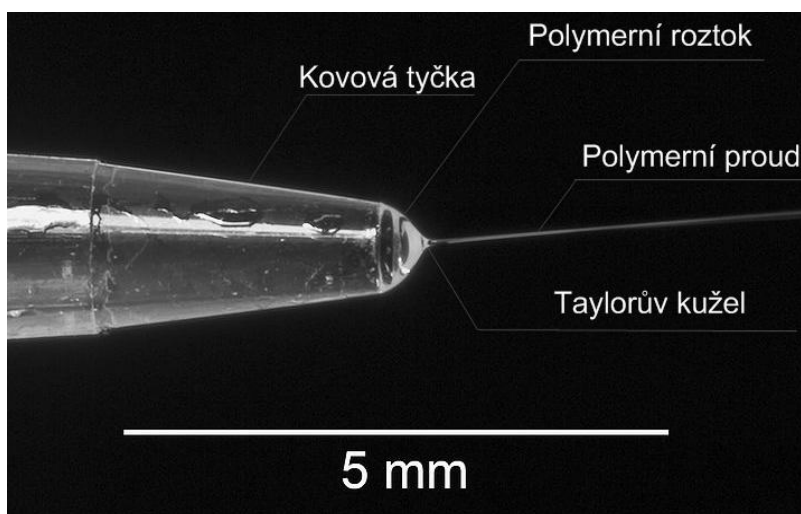
Schéma procesu elektrostatického zvlákňování, znázorněný na obrázku 2-1 spočívá ve vytvoření elektricky nabitého polymerního proudu za pomoci vysokého napětí. Zvlákňovat je možné z roztoku nebo taveniny. Zvlákňovací tyčka – elektroda je spojena s polymerním roztokem, kde přes kapiláru (zvlákňovací trysku) dochází k jeho zvlákňování. Za účasti vysokého napětí vznikne mezi kapilárou a uzemněným kolektorem tzv. Taylorův kužel. Zapříčiněný jev spočívá ve společném vlivu odpuzivých elektrostatických sil uvnitř nabitých kapek kapaliny. Po překonání síly povrchového napětí zvyšujícími se silami elektrického pole vytryskne u vrcholu kužele pramínek polymerního proudu. Kužel vzniká na špičce kapiláry, kde následně dochází k produkci submikronových vláken. Vznik Taylorova kuželu je následkem relaxací indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny, který vystupuje ze zvlákňovací trysky. Posléze již dochází k proudění polymerního proudu směrem ke kolektoru. Během tohoto procesu nabírá proud na intenzitě a dochází k jeho náhodnému pohybu, než narazí do kolektoru a vytvoří vláknennou vrstvu. Při procesu dochází ke ztuhnutí vláken v důsledku odpaření rozpouštědla a následnému uchytávání vláken na kolektor, kde utvoří vláknennou vrstvu. Velkou roli při procesu elektrostatického zvlákňování hraje molekulární hmotnost. Kapaliny s nižší molekulární hmotností na počátku procesu elektrostatického zvlákňování tvoří malé nabité kapičky. V tomto případě se nejedná o elektrostatické zvlákňování, ale o elektrostatické rozprašování.

Naopak u polymerních kapalin, které jsou daleko viskóznější a za pomoci viskoelastických sil stabilizují polymerní proud. Následně dochází k formování vláken malého průměru, jejich ztuhnutí a uložení na kolektor v podobě netkané textilie. [5]



Obr. 2-1 Zařízení elektrostatického zvlákňování [2]

Za vzniku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem se indukuje elektrický náboj na povrchu kapaliny. Vzájemná odpudivost nábojů způsobí sílu, která je opačná vůči povrchovému napětí. S narůstající intenzitou elektrického pole dochází k prodloužení hemisférického povrchu kapaliny na konci kapilární trubičky. Začíná se tvořit tzv. Taylorův kužel, znázorněný na obrázku 2-2.



Obr. 2-2 Taylorův kužel [12]

Při dalším zvýšení intenzity elektrického pole dojde k dosažení kritické hodnoty a překonání povrchového napětí na špičce Taylorova kuželu. Následuje vytrysknutí nabitého polymerního proudu a jeho směřování k uzemněnému kolektoru. Vytrysknutý roztok polymerního proudu podstupuje nestabilitu a proces prodlužování, kdy se proud stává velmi úzkým a dlouhým. Mezitím dojde k odpaření rozpouštědla, které po sobě zanechá nabité polymerní vlákno. V případě taveniny vytékající proud ztuhne během své dráhy vzduchem směrem od kapiláry ke kolektoru. [4]

2.3 Tvorba Taylorova kuželu

Na obrázku 2-3 je znázorněna postupná tvorba Taylorova kuželu až po vytrysknutí polymerního proudu, který je usměrňován směrem ke kolektoru. Kolektor je umístěn mimo výseč obrázků. V první fázi je zachycena kapička polymeru při nulovém napětí na kovové tyčce, která slouží jako elektroda.

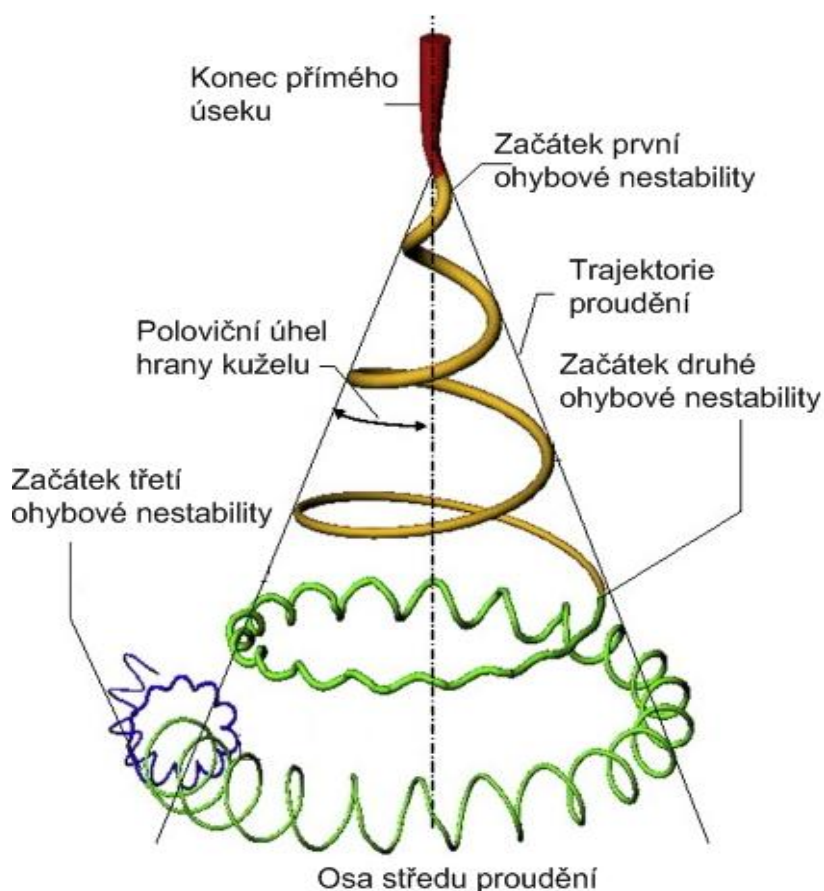


Obr. 2-3 Detailní zobrazení Taylorova kuželu [6]

Na obrázcích směrem vpravo je vidět postupného dosažení kritického napětí na elektrodě a dochází k postupné tvorbě Taylorových kuželů, kterých může být najednou i několik. V ilustraci úplně vpravo je již k vidění finální fáze, tedy vytvoření Taylorových kuželů a zvláknění polymerního proudu. [6]

2.4 Nestabilita polymerního proudu

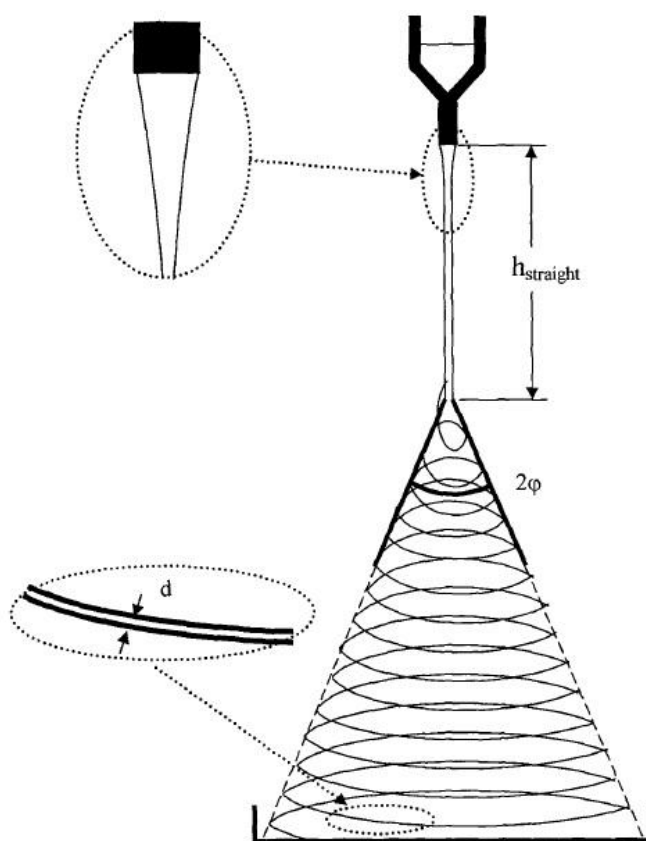
První předpoklad pro pochopení elektrostatického zvlákňování se týká tvorby samotného polymerního proudu a jeho trajektorie. V případě neexistence nestability by se proud polymerního toku teoreticky uvažoval jako přímý polymerní proud a byl by osově souměrný. Ve skutečnosti se polymerní proud během svojí trajektorie mění. Změna trajektorie má za následek nestabilitu polymerního proudu. Nestability polymerního proudu během procesu elektrostatického zvlákňování jsou četné a různorodé.



Obr. 2-4 Renekerův model nestability polymerního proudu [10]

Neexistuje tedy žádný seznam nestabilit proudění polymerního proudu. Snahou teoreticky vymodelovat trajektorii letu polymerního proudu se intenzivně zabývali Reneker a Yarin. Některé jejich pokusy naznačení teoretického chování se ukázaly jako úspěšné.

Závěrem jejich prací týkajících se nestability polymerního proudu byla nemožnost přesně určit teoretickou trajektorii polymerního proudu. Během všech pokusů docházelo k odchylkám, které byly externě vyvolané vibracemi. Dané tvrzení bylo podloženo i faktem, kdy v případě stejných vlivů jako jsou teplota okolí, identický polymerní roztok, není trajektorie proudění polymerního proudu stejná. Jednoduše řečeno, není možné na základě teoretických hodnot přesně jedna k jedné určit, jakým způsobem se bude polymerním chovat při samotném experimentu. Nicméně konzervativní vlastnosti jako je délka přímé části polymerního proudu h , úhel kužele φ a průměr nanovláknenného proudu d atd. mohou být modelovány. Jejich grafické znázornění představuje obrázek 2-5.



Obr. 2-5 Zobrazení nestability polymerního proudu [7]

Grafický 3D model polymerního proudu popsany Renekerem znázorňuje obrázek 2-4, kde je možné vidět několik nestabilit během dráhy toku polymerního proudu.

Zatímco rušení se vyskytují všude podél trasy polymerního proudu, nestabilita se začne objevovat s jistým odstupem od hrotu jehly, případně kovové tyčky. Jeden z hlavních faktorů, které vedou ke kritickému bodu je snížení ohybu tuhosti polymerního proudu v návaznosti na klesající průměr proudu. Tuhost v ohybu = EI , kde E je Youngův modul, zatímco druhá veličina I může být zapsána jako

$$I = \frac{\pi}{64} d^4 = \frac{\pi}{4} R^4$$

Za předpokladu kruhového průřezu polymerního proudu, tuhost ohybu polymerního proudu klesá s poklesem poloměru polymerního proudu. [7]

3. Aplikace nanovláken

Elektrostaticky zvlákněná vlákna mohou být použita v různých odvětvích. Netkané textilie, výztuhy z vláken, dávkovací systémy pro léky, palivové články, polymerní vodiče a kompozity, lékařství, farmacie, obvazy, filtrace, tkáňové inženýrství a také jako šablony pro výrobu nanotubic. [2]

3.1 Tkáňové inženýrství

Nejčastějším tématem v oblasti využití elektrostaticky zvlákněných nanovláken jsou biomedicínské aplikace. Předpokládá se, že nanovlákna budou přispívat v oblasti rozvoje současných a vznikajících oblastí medicíny. jako jsou organogeneze, genomická medicína, inteligentní obvazy atd. Dvě oblasti, od kterých si je hodně slibováno, jsou založeny na bázi tvorby trojrozměrných struktur pro tkáňové inženýrství a pro konstrukci zařízení určeného k řízenému dodávání léčiv do lidského těla. Úspěch aplikace polymerních nanovláknenných konstrukcí je především v jejich vlastnostech strukturálních rysů, které přesně odpovídají konstrukci tkáně uvnitř lidského těla. Zejména však jejich vysoká pórovitost. [8]

3.2 Filtrace

Zdraví škodlivé jsou především částice prachu, které se šíří vzduchem. Velikost průměru těchto částic se pohybuje v řádu menším než několik mikrometrů. Důsledkem inhalace a následným usazováním se těchto částic na plicích jsou onemocnění jako astma a jiné zdravotní komplikace. Nejjednodušším způsobem odstranění těchto aerosolů ze vzduchu spočívá v jejich odfiltrování. Jak již bylo zmíněno, filtry se používají v různých aplikacích, včetně osobních masek pro ochranu proti vdechnutí škodlivých částic, filtraci vody, elektronických zařízení a udržování čistoty prostředí výrobních hal. Výroba filtrů za pomoci nanovláken je velmi oblíbená z důvodu jejich jednoduché konstrukce. Tato metodika se ovšem potýká s problémem samotného určení účinnosti filtrů. Filtry působí na principu zadržení částic prachu mezi nanovláky a následném propuštění očištěného vzduchu zpět do atmosféry. Zde není zcela jasné, jak musí být filtry silné. Existují jisté empirické výpočty, ale problematika účinnosti filtrů je stále velkým tématem v oblasti aplikace nanovlákných materiálů ve filtračních zařízeních. [8]

4. Současný stav

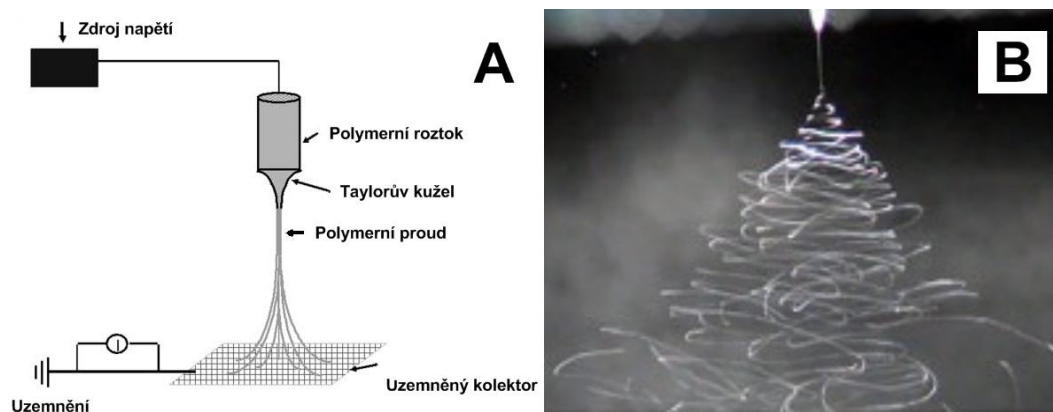
Proces známý jako elektrostatické zvlákňování získal velkou pozornost v průběhu posledního desetiletí. Proces je ceněn především pro svoji vlastnost trvalé tvorby polymerních vláken, která dosahují ve svém průměru mezi 5 – 500 nm. Vzhledem k velké pórovitosti a vysoké povrchové aktivitě obsažené v textiliích jsou tato vlákna ukázkovým příkladem možného využití, jako jsou vojenské ochranné oděvy a filtrační aplikace. Dále jsou zkoumány oblasti využití jako tkáňové inženýrství, optické a elektronické aplikace.

5. Rešeršní část

V této části práce bude pojednáno o problematice usměrňování polymerního proudu od autora Deitzla. Uvedena bude problematika procesu až přes návrh a sestavení fokusovacího zařízení. Zdokumentovány jsou i výsledky práce a fokusací Deitzla.

5.1 Problematika elektrostatického zvlákňování

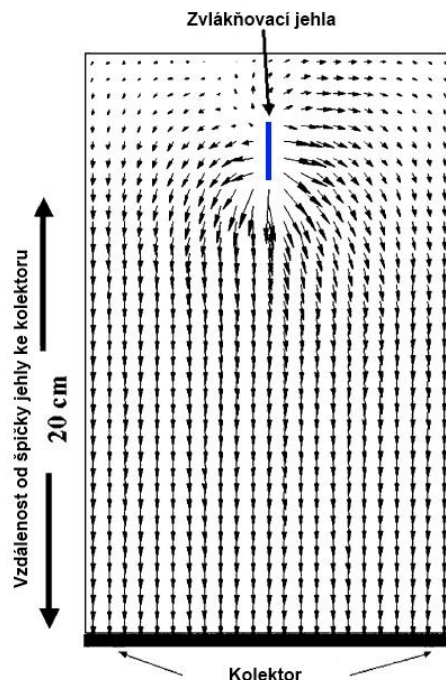
Schéma typického přístroje pro elektrostatické zvlákňování je zobrazeno na obrázku 5-1a. Na obrázku 5-2 je vyobrazeno schéma intenzity elektrostatického pole, kde délka šipek značí samotnou intenzitu pole. Polymerní roztok je vytlačován přes injekční jehlu rychlostí 0,5 ml/h, což má za následek vznik kapky polymerního roztoku na hrotu jehly. Na injekční jehlu je přiváděno vysoké napětí v rozsahu o velikosti 5-15 kV, které na ni působí, až dojde k narušení a vytvoření kužele. Po překročení kritického napětí, způsobující destabilizaci kapaliny, vytryskne z vrcholku kužele polymerní proud, který je urychleně uzemňován směrem ke kolektoru. Na obrázku 5-1b je vidět pohyb elektrostatického proudu vláken směřujících ke kolektoru, zdokumentovaný vysokorychlostní kamerou. První, kdo zachytil obrázky povahy elektrostatického pohybu vláken byl Baumgarten. Práce Renekera a kol. ukazují, že tento chaotický pohyb, nebo také tzv. „ohybová nestabilita“ jsou výsledkem odpuzivých sil pocházejících z nabitých nábojů v rámci elektrostatického proudu. Elektrostatické ukládání vláken na stacionární cíl je v podstatě náhodné vzhledem k chaotickému pohybu elektrostatického proudu, putujícího k uzemněnému kolektoru.



Obr. 5-1 Přístroj pro elektrostatické zvlákňování a polymerní proud [9]

Sběr elektrostaticky zvlákněných vláken ve formě příze nebo kabelu v předem určených místech na kolektoru pro jeho následné zpracování je problematické z důvodu chaotické povahy ukládání vláken na kolektor.

Při některých snahách o zlepšení procesu kontroly a uložení nanovláknenné vrstvy na kolektor bylo použito mechanických a elektrostatických prostředků. Nejčastěji bylo použito elektrostatických čoček s využitím elektrického pole.



Obr. 5-2 Siločáry vypočtené pro jehlu a kolektor v uzavřené geometrii [9]

Tato práce je rešerší mé práce, ze které jsem vycházel. Cílem výzkumu Deitzela bylo vybudovat nové elektrostatické přístroje, které by využívaly elektrostatického pole, jiného než které startuje proudění vláken a tlumí nestabilní chování polymerního proudu související s elektrostatickým procesem. V práci je prokázáno, že tento přístroj umožnil mnohem větší kontrolu nad ukládáním a odběrem zvlákňovaných vláken. Na roztok polymeru je aplikováno vnější elektrické pole, ionty v roztoku shromážděné kolem elektrody mají opačnou polaritu. Kladné ionty se pohybují k záporně nabitě elektrodě a záporné ionty se pohybují směrem ke kladné elektrodě. Následkem je přemíra opačné polarity v objemu roztoku v blízkosti elektrody. Uvažujme kapku roztoku polymeru pozastavenou na hrotu kovové injekční stříkačky. Když je pozitivní, napětí působí na kovovou stříkačku, ionty stejné polarity v roztoku jsou nuceny nahromadit se na povrchu kapky. Generované elektrické pole způsobené poklesem povrchového napětí vytvoří kužel.

Pokud elektrický potenciál na povrchu napětí překročí kritickou hodnotu, elektrostatické síly překonají povrchové napětí roztoku. Tenký proud roztoku polymeru vytryskne z povrchu kužele a putuje k nejbližší elektrodě s opačnou polaritou nebo na uzemněný povrch. Ačkoliv detaily pohybu náboje v elektrostatickém proudu polymeru nejsou dobře známy, předpokládá se, že náboj je v podstatě statický s ohledem na systém koordinovaných pohybů v proudu polymeru. Tím je myšleno, že elektrostaticky zvlákňovaný proud polymeru může být zamýšlen jako spojení prvků náboje v řetězec pomocí viskoelastického média, s jedním koncem připevněným na počátku a dalších volně. Volný konec elektrostatického proudu je směrem k uzemněné desce velmi chaotický, jak je vidět na 5-1b. Tento chaotický pohyb, nebo také nestabilita je výsledkem složité interakce vnějších proměnných. Zmíněné proměnné zahrnují např. viskozita, povrchové napětí, elektrostatické síly, odpor vzduchu a gravitace, za pomoci kterých se v nedávných pracích Renekera a kol. se pokusili vytvořit modelové chování pohybu polymerního proudu. Teoreticky to bylo popsáno, ale není možné přesně určit dráhu polymerního proudu. Je vhodné se především zaměřit na elektrostatické síly působící na náboj prvků tvořících proud zvlákňovaného polymeru a na řešení viskoelastických sil a jejich následných reakcí na polymerní proud. Reneker a kol. ve svojí práci navrhli následující mechanismus, který měl stabilizovat nestability polymerního proudu.

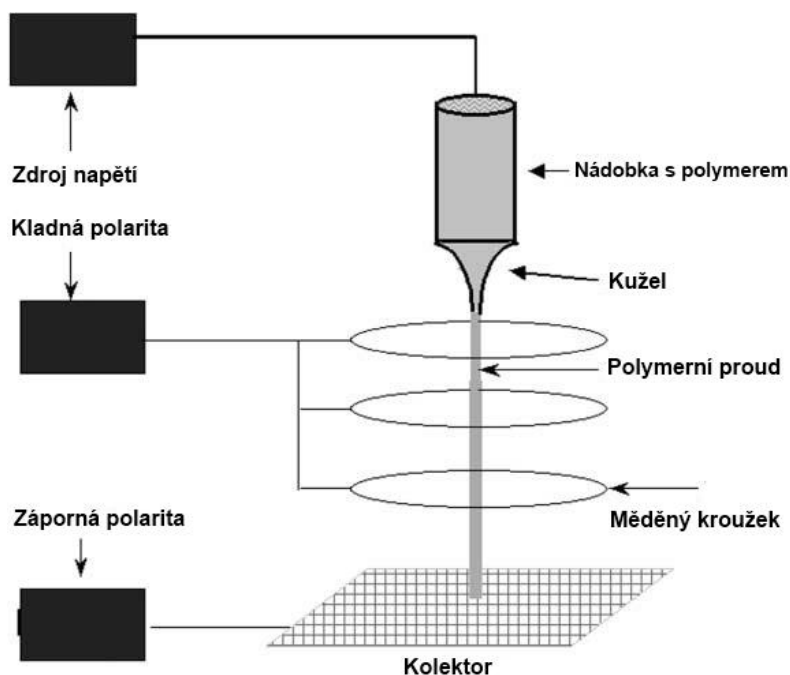
Při zahájení procesu zvlákňování dojde k rychlému nárůstu rychlosti proudění polymerního proudu od jehly směrem ke kolektoru. To má vliv na vytváření podélného napětí, které stabilizuje proudění a z počátku drží polymerní proud v rovině. V určité vzdálenosti od místa zahájení začíná podstupovat proud polymerního roztoku relaxaci napětí a ztrácí na stabilitě. V bodě podél paprsku, u kterého toto nastane, závisící na rotaci napětí. Bylo dokázáno, že toto napětí je úměrné síle makroskopického elektrického pole. Jakmile dojde k relaxaci napětí, bylo zjištěno, že elektrostatické interakce mezi nabitými prvky proudu polymeru začnou ovládat následující pohyb. Tento jev má za následek počátek nestability chaotického pohybu polymerního proudu.

Při samotném experimentu byl zvlákňován hmotnostní 10% roztok Polyethylenoxid (PEO). Samotný polymerní roztok měl molekulovou hmotnost 400 000. Pro napájení kladným napětí bylo použito dvou zdrojů ES30P. Zvlákňovací jehla a svisle orientované kroužky byly napájeny kladně. Přiváděné napětí se pohybovalo v rozmezí od +5 do +15 kilovolt (kV). Kolektor, tedy sběrná část zařízení byla záporně napájena pomocí přístroje Glassman série EH v rozmezí -9 až -12 kV. Roztok polymeru byl vytlačován ze stříkačky směrem ke špičce jehly s vnitřním průměrem 3,2 milimetrů (mm) injekční pumpou Harvard 2000. Zobrazení chování siločar elektrického pole v souvislosti s danými přístroji pro elektrostatické zvlákňování bylo propočítáno pomocí programu Student's Quick Field od Tera Analysis. Snímky byly pořízeny elektronovým mikroskopem značky Phillips. Pro pořízení snímků byla použita rychlo kamera. K dosažení vysokého zvětšení byla kamera spojena s Questar Schmidt-Cassegrainovým teleskopem ve vzdálenosti 40 cm. Optická mikroskopie zvlákněných vláken byla získána použitím stereomikroskopu Wild Makroskop M420. [9]

5.2 Výsledky práce J. M. Deitzel

Z předchozího textu je v celku zřejmé, že elektrostatické interakce mezi jednotlivými náboji v trysce a mezi náboji makroskopického pole jsou odpovědné za počátek a následné pokračování ohybové nestability. S touto znalostí by mělo být možné navrhnout elektrostatické přístroje, které mohou tlumit, nebo eliminovat nestabilitu ohýbání. Kontrola usměrnění by spočívala ve zpevnění makroskopického elektrického pole, které vzniká v důsledku potenciálních rozdílů mezi začátkem zvlákňování a kolektorem vláknenné vrstvy. Přístroj, který je znázorněn na obrázku 5-1a, se od obrázku 5-3 liší ve dvou bodech. Prvním rozdílem je přidání řady kroužků, které jsou použity jako elektrostatické „čočky“. Jedná se o prvek, který mění tvar makroskopického pole z hlediska zahájení polymerního proudu až k cílovému kolektoru, kde dochází ke sběru nanovláknenné vrstvy. Siločáry se přibližují směrem ke středu osy kroužků a ustavují polymerní proud ve středu, až do sběru vláken na kolektor.

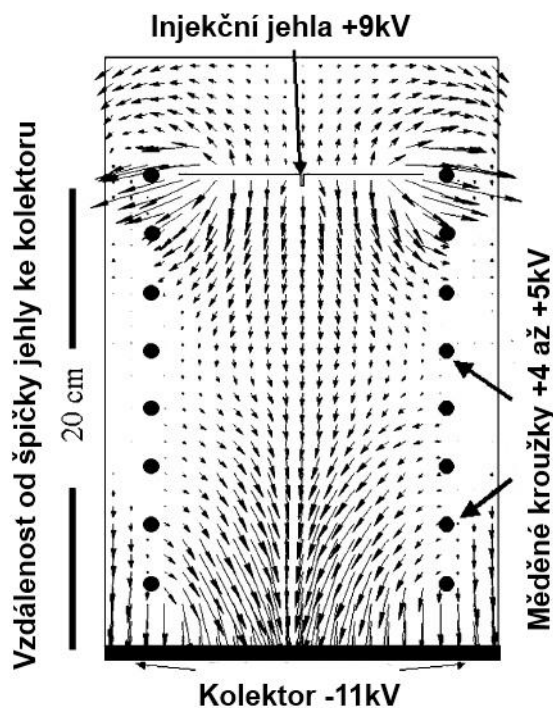
V podstatě se jedná o analogický proces, jako když je do nálevky nalita voda, kdy se také vytvoří stejnosměrný proud kapaliny. Druhým rozdílem je, že kroužky a zvlákňující jehla jsou opačně nabity než kolektor. Tímto je umožněno kontinuální zvyšování elektrického pole a odpovídající snižování síly polymerního proudu. Na obrázku 5-3 je schematické znázornění přístroje určeného pro elektrostatické zvlákňování, které bylo použito v daném experimentu. Přístroj byl napájen třemi zdroji napětí. Prvním zdrojem napětí byla nabíjena jehla. Jedná se o zdroj, který dodává napětí potřebné pro zahájení polymerního proudu, které bude označováno v textu jako „spiningové“ napětí. Druhý zdroj napětí napájel měděné kroužky, které byly zapojeny do série a stejně jako jehla napájeny kladně. Třetí zdroj o záporném napětí byl připojen ke kolektoru.



Obr. 5-3 Přístroj pro fokusaci nanovláknenné vrstvy [9]

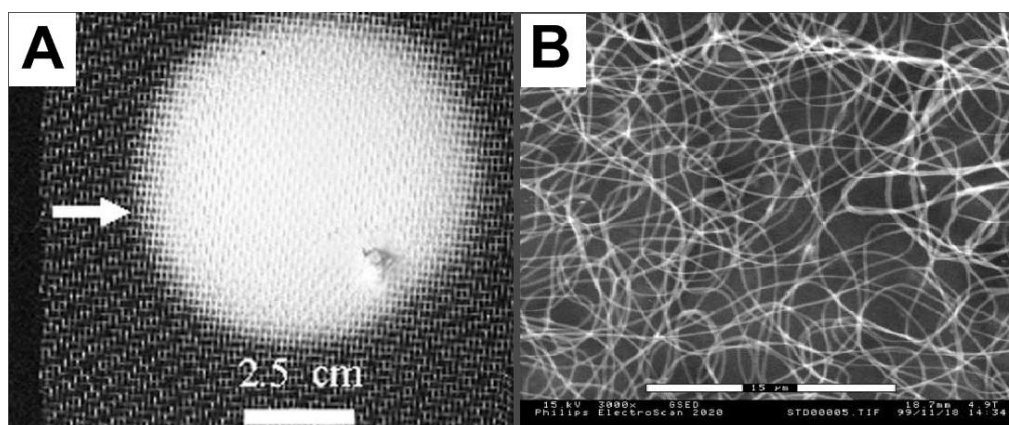
Měděné kroužky byly od sebe vzdáleny 1,9 cm s vnitřním průměrem 10 cm. Celková vzdálenost jehly od kolektoru byla 20 cm a přiváděno na ní kladné napětí +9 kV. Kroužky byly napájeny napětím od +4 kV do +5 kV a kolektor byl napájen záporným napětím -11kV. Na obrázku 5-4 je diagram znázorňující makroskopické elektrické pole vytvářené přístrojem popsáným výše. Šipky zde znázorňují směr siločar elektrického pole.

Elektrické pole má téměř jednotný směr od středu přístroje směrem dolů. V horní části zařízení je viditelné odklonění se siločar od svého středu. Tento jev byl zapříčiněn počátečním bodem zvláknování, který byl blízko prvnímu kroužku a má menší silový potenciál.



Obr. 5-4 Siločáry elektrického pole v uzavřené geometrii [9]

Ve vzdálenosti 8 cm od vzniku Taylorova kuželu se začíná stabilizovat elektrické pole ve středu zařízení. Intenzita pole a působení síly směrem k polymernímu toku se zvyšuje, jak se proud blíží směrem ke kolektoru.



Obr. 5-5 Zvlákněná plocha v experimentu Deitzela [9]

Po spuštění procesu vzniká částečná nestabilita u první „čočky“. Prvotní nestálost vzniká pouze z kraje. Důvodem je usazení čočky blízko zvlákňovací jehle. V průběhu proudění polymerního proudu směrem ke kolektoru dochází k tlumení nestability. K usměrnění dochází vlivem série čoček a za pomoci přiváděného napětí na čočky vytvoření elektrického pole. V závislosti na vlivu elektrického pole je polymerní proud kontinuální, tlumí nestability a udržuje směr proudění. Na obrázku 5-5 jsou vidět výsledky elektrostatického zvlákňování objemového 10% Polyethylenoxidu (PEO).

Z měřítka přiloženého k obrázku 5-5a je zřejmé, že výsledná zvlákněná vrstva ve vodorovném směru vykazovala velikost cca 7,5 cm. Výsledek fokusované vrstvy ve 3000 násobném zvětšení je znázorněn na obrázku 5-5b. Mikroskopický pohled na vláknitou vrstvu byl pořízen přístrojem Philips ElectroScan 2020. [9]

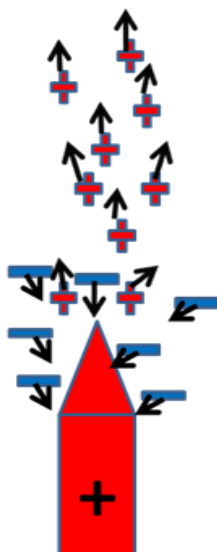
5.3 Elektrostatický vítr

Elektrostatický vítr je již dlouho známý jev vyskytující se v důsledku ionizace plynu při vysokém napětí. Podmínkou vzniku elektrostatického větru je také působení silné intenzity elektrického pole, jeho tvaru a elektrických sil. Možnosti využití tohoto jevu jsou velmi omezené. Technicky je lze použít například u speciálních případů čističů vzduchu bez mechanického ventilátoru, které vytváří ve vzduchu záporné ionty. Záporné ionty jsou prospěšné pro lidské zdraví. Příkladem využití této technologie je čistička vzduchu SUPER-PLUS od firmy Crisp Air. [6]

5.3.1 Podstata vzniku elektrostatického větru

Pokud bychom přiblížili naši ruku blízko elektrody nabitě vysokým napětím, aniž by došlo k zasažení elektrickým výbojem, ucítili bychom chladný vánek. Daný jev byl zaznamenán již s prvními pokusy souvisejících s elektrostatickými generátory.

Je to dáno tím, kdy v blízkosti u hran a hrotů připojených na vysoké napětí existuje velmi intenzivní elektrické pole, z čehož se daný vzduch ionizuje.



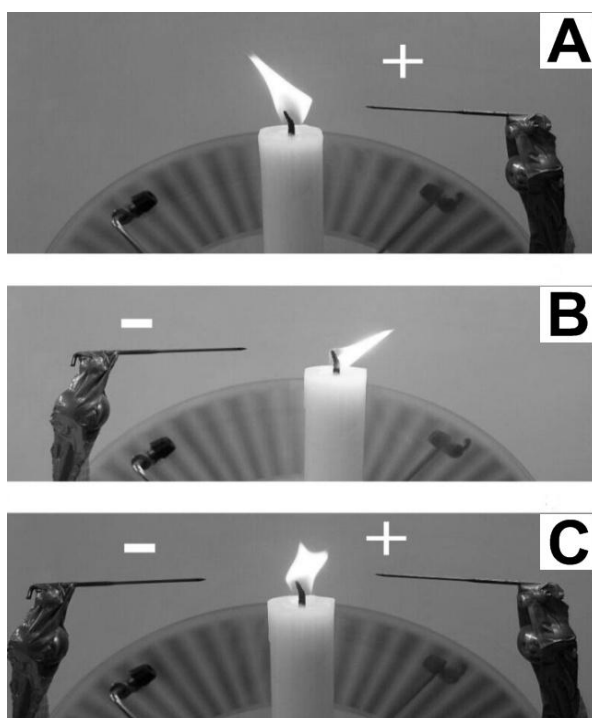
Obr. 5-6 Princip vzniku elektrického větru v blízkosti elektrody s kladnou polaritou [6]

Následně dochází u iontů s opačnou polaritou než má hrana, nebo hrot (v našem případě elektroda) k přitažení Coulombovskými silami k elektrodě, kde současně zanikají – obrázek 5-6. Zůstatkové ionty stejné polarity, jako má elektroda se odpuzují směrem od elektrody a tvoří již zmiňovaný elektrický vítr. [6]

5.3.2 Rozdíl mezi větry různých polarit

Bylo dokázáno, že ionty záporné polarity vznikají za daných podmínek v celku snadněji, nežli ionty kladné. Očekává se, že v případě vzniku elektrického větru budou mít proudy intenzitu, případně rychlost pohybující se od záporné a kladné elektrody rozdílnou. Jednoduchým pokusem, který bývá předváděn v případě demonstrace vzniku elektrického větru, je možno dokázat jeho účinek. Sestrojíme jednoduché zařízení tvořící zdroj vysokého napětí, jehlu a svíčku. Na hrot jehly bude připojen zdroj vysokého napětí, následně se zapálí knot svíčky. Po zapnutí napětí je možné vidět tvorbu elektrického větru u hrotu jehly, který bude dostatečně silný na to, aby dokázal ohnout plamen svíčky.

V případě zvýšení intenzity napětí bude i elektrický vítr dokonce schopen plamen svíčky bez jakéhokoliv kontaktu zhasnout. Na prokázání přítomnosti elektrického větru je obvykle použito jedné jehly a není již zkoumáno, zda je mezi větry s odlišnými polaritami rozdíl. Pokud bychom chtěli prokázat rozdíl mezi danými polaritami při vzniku elektrického větru lze to jednoduše demonstrovat. Za pomoci Wimshurstov influenční elektřiny, kdy se jedná o zdroj plovoucího napětí disponující oběma druhy polarit (kladná, záporná) připojíme k oběma elektrodám jehly. Mezi jehly vložíme zapálenou svíčku. Výsledek pokusu je znázorněn na obrázku 5-7.



Obr. 5-7 Ohýbání plamene svíčky pomocí elektrického větru různých polarit

[6]

Pokus na obrázku 5-7a zobrazuje ohýbání plamene svíčky větrem kladné polarity, obrázek 5-7b dokumentuje ohýbání plamene svíčky větrem záporné polarity. Během pokusu bylo vyzkoušeno podrobit plamen svíčky zápornou a kladnou polaritou současně. Výsledek je zobrazen na obrázku 5-7c. Z obrázku je možné vidět zmíněný jev, kdy elektrický vítr záporné polarity převažuje svojí intenzitou nad větrem kladné polarity. [6]

6. Experiment

Experimentální část práce byla zaměřena na sestavení laboratorního zařízení, na kterém bude možné zvlákňovat polymerní roztok, usměrnit polymerní proud a vytvořit nanovláknennou vrstvu v co nejmenší ploše, bez vedlejšího odletu nanovláknenné vrstvy. Usměrnňování probíhalo pomocí měděných kroužků, které za vzniku elektro-magnetického pole stabilizovaly polymerní proud a směřovaly nanovláknennou vrstvu na kolektor. Během experimentu bylo vyzkoušeno několik variant a různých nastavení přiváděného napětí do zvlákňovací tyčky, měděných kroužků a kolektoru. Velký vliv na fokusaci mělo nastavení jednotlivých vzdáleností měděných kroužků mezi zvlákňovací tyčkou, kolektorem a mezi sebou navzájem. Dalším významným parametrem byla samotná velikost fokusovacích kroužků. Během prvních pokusů bylo vyzkoušeno několik velikostí kroužků. K finálním pokusům bylo použito dvou velikostí, které dosahovaly nejlepších výsledků při usměrnňování nanovláknenné vrstvy a to o velikosti 6 cm a 9 cm.

6.1 Počáteční pokusy

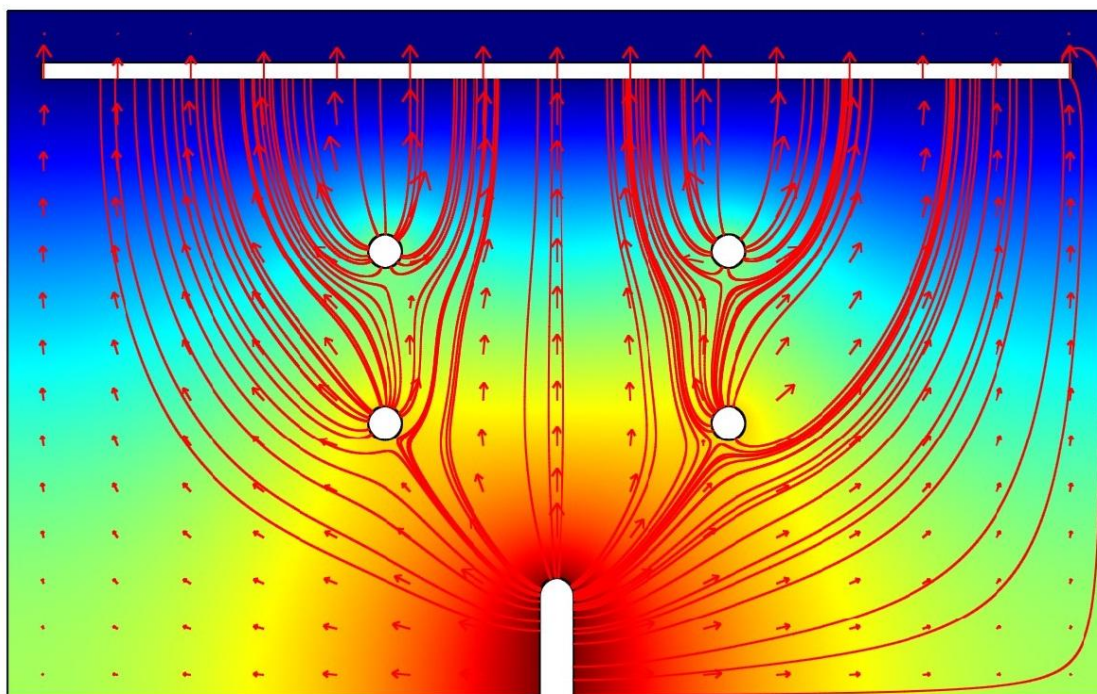
Před samotným sestavením laboratorního zařízení bylo na několika pokusech vyzkoušeno, jak se bude polymerní proud chovat v přítomnosti měděného kroužku. Již při prvních pokusech je možné určit reakci polymerního proudu na měděný kroužek. Jelikož zvlákněná nanovláknenná vrstva vykazovala během svého postupování ke kolektoru jistou nestabilitu, bylo od dalšího pokračování s pokusy upuštěno. K lepšímu pochopení a představě o chování se polymerního proudu během fokusace bylo přistoupeno k počítačovým simulacím v programu COMSOL Multiphysics 4.2.

6.2 Počítačová simulace

Program COMSOL Multiphysics 4.2 umožňuje řešit fyzikální úlohy popsané parciálními diferenciálními rovnicemi (PDE) metodou konečných prvků. Díky předem definovaným fyzikálním rozhraním je možné rychle a snadno nadefinovat chování vnějších fyzikálních jevů.

V závislosti na fyzikální jevy a definovanou geometrii, je možné následně provádět grafické výstupy. Simulovat je možné aplikace od proudění a přenosu tepla do stavebních mechanik až po elektrostatiку. Dále je možné zadávat parametry materiálu, jako jsou minerální vlastnosti, hustota materiálu, váha atd. Veškeré jevy a vlastnosti se dají vzájemně kombinovat a vyústit ve finální simulaci. [13]

Před zahájením simulace byly do programu zadány vnější vlivy ovlivňující proces, jako vlhkost, okolní teplota atd. Následně přidána přítomnost elektrody a měděných kroužků simulující fokusovací čočky. Nakonec bylo přidáno napětí na elektrodě a měděných kroužcích. Simulace ukázala, jak by se přibližně mohl chovat polymerní proud při prostupování elektrickým polem směrem od kladně nabité elektrody, až ke kolektoru. Na Obr. 6-1 je grafický výstup z programu COMSOL Multiphysics 4.2 zobrazující chování polymerního proudu prostupující elektrickým polem. Šipky znázorňují pravděpodobné chování polymerního proudu, tak jak by mohl prostupovat skrze elektrické pole od elektrody směrem ke kolektoru.

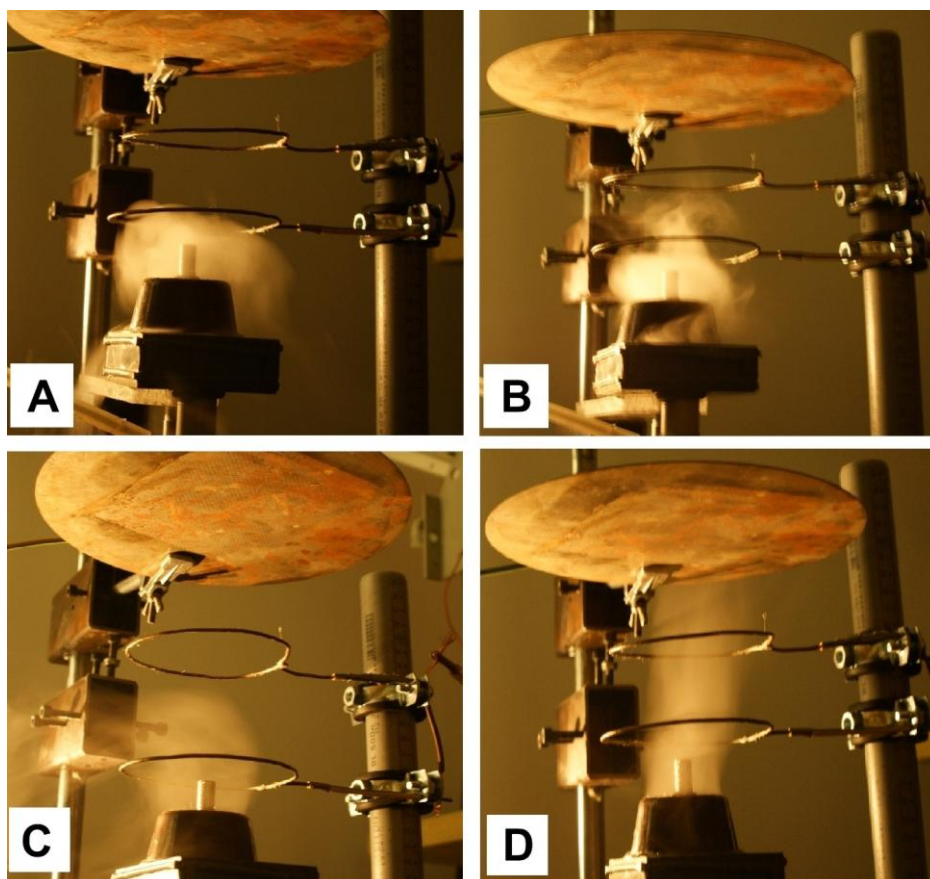


Obr. 6-1 Grafická simulace programu COMSOL Multiphysics 4.2

6.3 Mlžné zařízení

V návaznosti na výstup z grafické simulace bylo při dalším postupu práce použito pro zachycení teoretického pohybu polymerního proudu v reálných podmínkách mlžného zařízení. Zařízení znázorněné na obrázku 6-2 napodobuje zařízení používané při experimentech zvlákňující polymerní roztok. Rozdílný parametr byl použit při zapojení mlžného zařízení na místo zvlákňovací kovové tyčky. Tvorba mlhy spočívala ve foukání zkondenzované vody, tedy páry na kovovou tyčku, která byla propojena polyvinylchloridovou (PVC) trubicí na nádobu s vodou. V nádobě s vodou bylo umístěno topné těleso, které přivádělo vodu nad bod varu.

Následně došlo ke kondenzaci, změny skupenství vody v páru a vytlačení páry pomocí kompresoru na kovovou tyčku. Následné reakce vyvolané elektrickými silami jsou znázorněny na obr. 6-2 a popsány v následujícím textu.

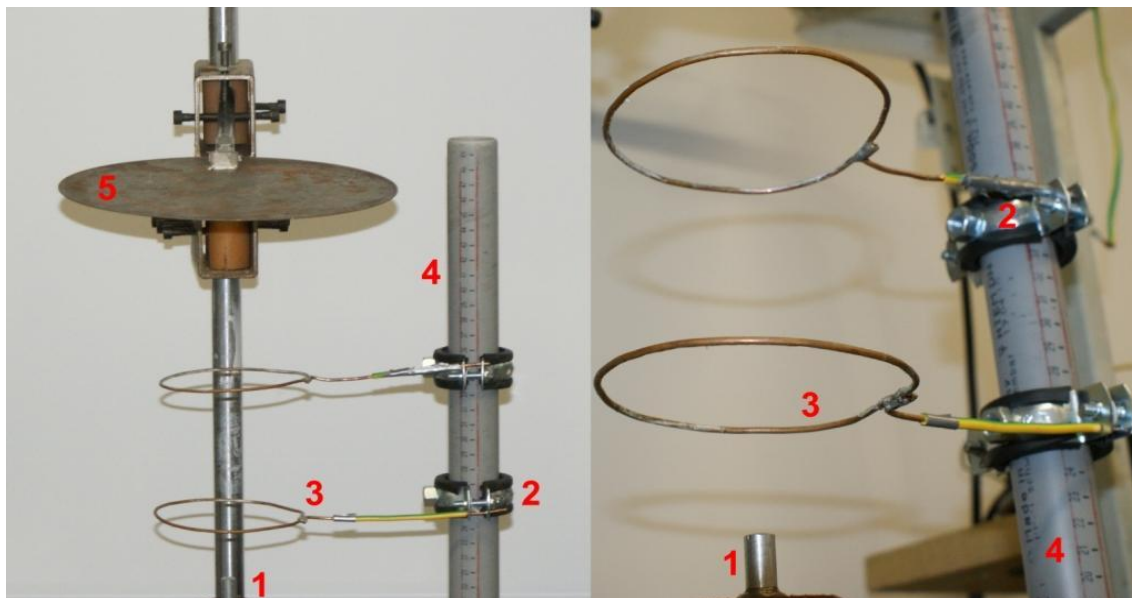


Obr. 6-2 Zvlákňovací zařízení napojené na mlžné zařízení

Na obrázku 6-2 je zachycen možný pohyb polymerního proudu v reálných podmínkách. Zkondenzovaná voda simuluje směr proudění polymerního proudu od elektrody ke kolektoru. Při proudění páry mezi elektrodou a kolektorem je zřejmá reakce na fokusovací čočky. Právě tato reakce napodobuje teoretické proudění polymerního proudu a potvrzuje chování polymerního proudu grafické simulace v softwaru COMSOL Multiphysics 4.2. Na obrázku 6-2 jsou zaznamenány reakce v nastavení přiváděných napětí a vzájemné polohy fokusovacích čoček vůči kovové tyčce a kolektoru. Při počátečním pokusu docházelo k odpudivé reakci vodní páry již u první čočky. Zmíněný jev je zachycen na obrázku 6-2a. Zařízení bylo napájeno na kovové tyčce napětím +16 kV, na čočky bylo přiváděno napětí +25 kV a kolektor byl napájen -10 kV. První čočka byla od kovové tyčky vzdálena 3 cm, vzdálenost mezi čočkami 5 cm. Vzdálenost druhé čočky od kolektoru činila 5 cm. Při změně nastavení polohy první čočky na 1,5 cm od kovové tyčky došlo k průchodu vodní páry první čočkou, ale nenastalo navázání na druhou čočku. Tento jev dokumentuje obrázek 6-2b. Úpravou polohy na 6 cm mezi čočkou a kolektorem bylo dosaženo průchodu páry první čočkou, ale odpudivou reakcí na čočku blíže kolektoru. Odpuzování zachycuje obrázek 6-2c. Znázorněná odpudivost u druhé čočky byla vyřešena zmenšením vzájemné vzdálenosti mezi první a druhou čočkou na 4 cm při zachování vzdálenosti první čočky ke kovové tyčce. Celkově byla snížena vzdálenost mezi kovovou tyčkou a kolektorem na 9,5 cm. Zmenšení celkové výšky bylo dosaženo posunutím kolektoru směrem ke druhé čočce. Výsledek modifikace výškového nastavení parametrů je zachycen na obrázku 6-2d.

6.4 Laboratorní zařízení

Experimentální zařízení tvořil stojan, posuvné hlavice a fokusovací čočky vyrobené z měděného drátu o průměru 2 milimetry (mm).



Obr. 6-3 Schéma laboratorního zařízení

- 1) Elektroda
- 2) Posuvná matice
- 3) Fokusovací čočky
- 4) Stojan
- 5) Kolektor

Stojan tvořila PVC trubka s milimetrovou stupnicí znázorňující polohu „čoček“. Posuvné hlavice plnily funkci pojezdu na stojanu, do kterého byly vsazeny měděné kroužky. Hlavice byly vybaveny posuvnou utahovací maticí, napomáhající snadné manipulaci v nastavení vzdálenosti čoček na stojanu.

6.5 Fokusace pomocí čoček

Fokusovací čočky byly zhotoveny ve třech variantách, které byly rozdílné svými vnitřními průměry, průměr drátu byl vždy stejný a to 2 mm. První varianta čoček byla vyrobena o vnitřním průměru 3 cm, druhá o průměru 6 cm a třetí druh čoček o průměru 9 cm. Výsledky fokusovaných ploch jsou zobrazeny v Tab. 6-1. Varianta s průměrem kroužku 3 cm se jevila jako nevhodná, proto bylo přistoupeno k jinému nastavení vnitřního průměru čočky. Při zvlákňování a usměrňování nanovlákněné vrstvy za pomoci měděných kroužků s průměrem 6 cm již bylo možné usměrňovat polymerní proud. Během série pokusů však bylo dosaženo ve výsledku velkých zvlákněných ploch. Čočky s vnitřním průměrem 9 cm byly z pohledu proveditelnosti a celkových výsledků dosažených při fokusaci zvlákněné nanovlákněné vrstvy vyhodnocena jako nejlepší možná. Výsledná zvlákněná vrstva po fokusaci dosahovala nejlepších výsledků ze všech tří variant. Z tohoto důvodu je vyhodnocená a graficky znázorněná ve výsledcích práce. Pro porovnání výsledků s různými velikosti měděných kroužků je přiložena informativní tabulka. Jedná se o sérii pěti nejlepších výsledků dosažených během experimentů.

Tab. 6-1 Výsledky velikostí zvlákněných ploch

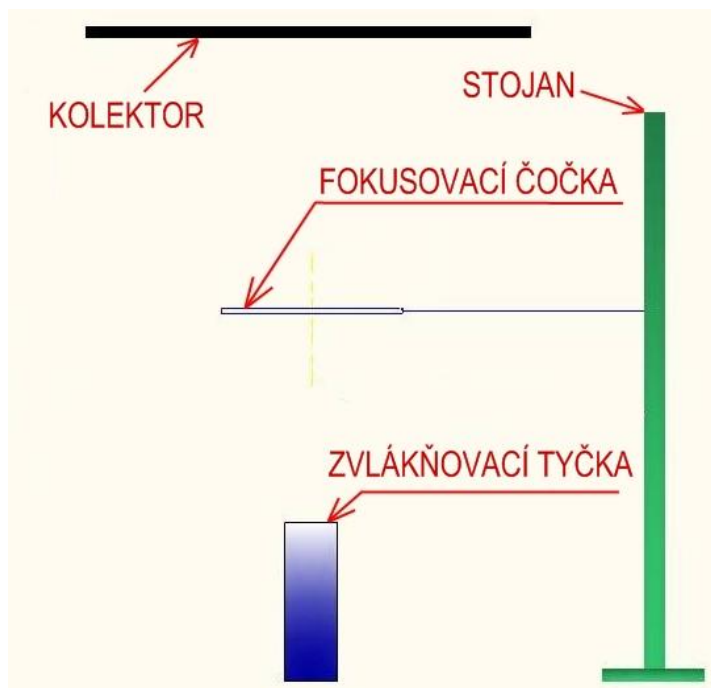
Průměr kroužku [cm]	Velikost zvlákněné nanovlákněné vrstvy [cm]			
3	10,4	12,8	12,9	13,1
6	8,6	8,0	7,5	7,3
9	3,5	4,7	5,5	6,0

Pomocí počítačové simulace byla pro experiment získána teoretická data s přibližným chováním silového pole a prostupování proudu polymerního roztoku. Simulace i samotný experiment ukázaly, že velký vliv na fokusaci vlákněné vrstvy má počet čoček přidávaných na zařízení. Při elektrostatickém zvlákňování bez čoček docházelo k velkému a naprosto nekontrolovanému odletu nanovlákněné vrstvy mimo zvlákňovací plochu.

Čočky v procesu elektrostatického zvlákňování působily různě na proudění polymerního proudu. Během pokusu bylo vyzkoušeno manipulovat s jednou, dvěma a třemi čočkami. Každá z variant přinesla výsledky prezentované dále v práci. Při použití jedné elektrostatické čočky došlo již k usměrňování vlákně vrstvy, ale stále byla dosažená plocha celkem velká. Hodnoty zvlákněného útvaru se pohybovaly ve svojí největší plošné délce cca 6 cm. Druhým pokusem byly postaveny mezi zvlákňující tyčku a kolektor dva měděné kroužky. Výsledkem bylo velmi dobré usměrnění nanovlákně vrstvy na jedno místo a také se z větší části zamezilo odletu nanovlákně vrstvy mimo zvlákňovací zařízení. Pro větší variabilitu pokusů bylo v experimentu nakonec využito přidání třetí fokusovací čočky. Výsledek se ovšem setkal s problémem v podobě zachytávání nanovlákně vrstvy na hranu první a druhé čočky. Samotná vzdálenost čoček od sebe a od zvlákňovací tyčky měla na celkový výsledek pokusu také velký vliv. Nastavení vzdálenosti čoček mezi sebou ovlivňuje ohybovou stálost polymerního proudu, který má, jak bylo zjištěno, tendenci se měnit a různě zakrucovat, jak postupně prochází mezi měděnými kroužky. Na začátku bylo nutné nastavit vzdálenost prvního kroužku od tyčky. Zde bylo třeba zachytit polymerní proud a navázat jeho proudění směrem do středu druhého kroužku, kde mohl následně být opět uchycen a putovat na kolektor. Během pokusu bylo zjištěno, že pokud jsou čočky sestaveny nad sebou, nebo pod sebou s odlišnými průměry, tak dochází k velkému vychýlení polymerního proudu mimo čočky. V případě nestejnosečné geometrie naopak docházelo k odletu polymerního proudu směrem ke kroužkům, kde se také následně vlákně vrstva usazovala.

6.6 Výsledky fokusace

Na obrázku 6-4 je znázorněno grafické schéma ukazující rozčlenění jednotlivých prvků přístroje.

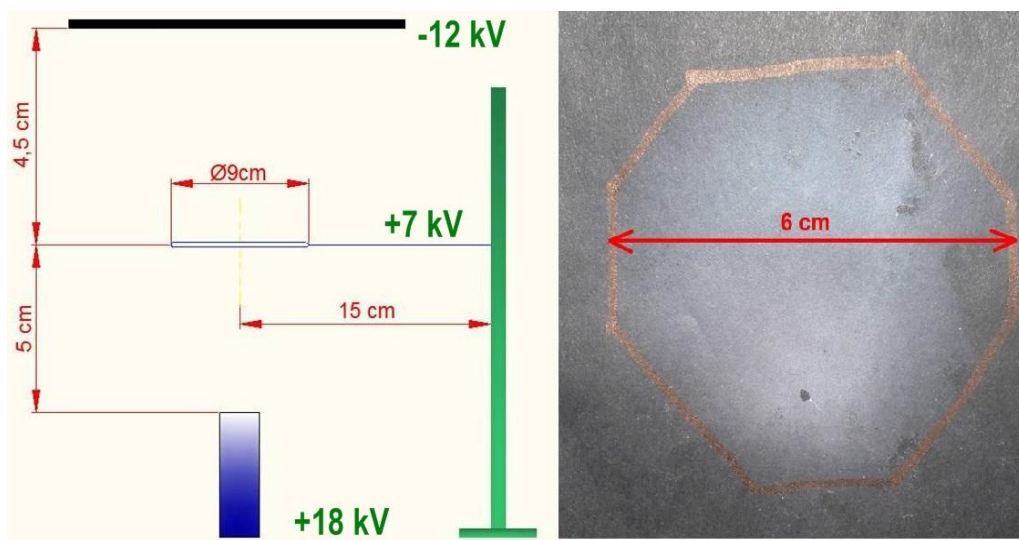


Obr. 6-4 Schéma přístroje pro fokusaci nanovláknenné vrstvy

Během porovnávání jednotlivých výsledků bude znázorněno několik nákrešů, které představují nastavení přístroje po dobu experimentu. Jednat se bude o vzdálenosti měděných kroužků mezi sebou, vzdálenost kolektoru od elektrody a přiváděná napětí na jednotlivé části přístroje. V jednotlivých nákresech budou přesně definovány polohy a vzdálenosti jednotlivých zařízení a také bude uvedeno, jakých napětí se při testech dosáhlo. Všechny výsledky, které se týkají této kapitoly jsou zpracovány pro hmotnostní 10% polyvinylalkohol (PVA), při teplotě 25°C a vlhkosti 38%. Výsledkem daných zvlákněných vrstev jsou nominální hodnoty s velikostí odchylek největší vzdálenosti útvaru nanovláknenné vrstvy. Každý pokus byl v rámci opakovatelnosti proveden pětkrát.

Pokus č. 1

Na obrázku 6-5 je zobrazen náčrtek zařízení použitého u prvního experimentu. Při použití jedné čočky bylo dosaženo zvláknění s výslednou v rozsahu cca $6 \pm 0,5$ cm. Zařízení bylo výškově nastaveno ve vzdálenosti čočky od zvlákněvací tyčky 5 cm. Vzdálenost čočky od kolektoru byla 4,5 cm. Na tyčku bylo přiváděno napětí o velikosti +18 kV. Přiváděné napětí na čočku mělo hodnotu +7 kV. Kolektor byl připojen k zápornému napětí o velikosti -12 kV.

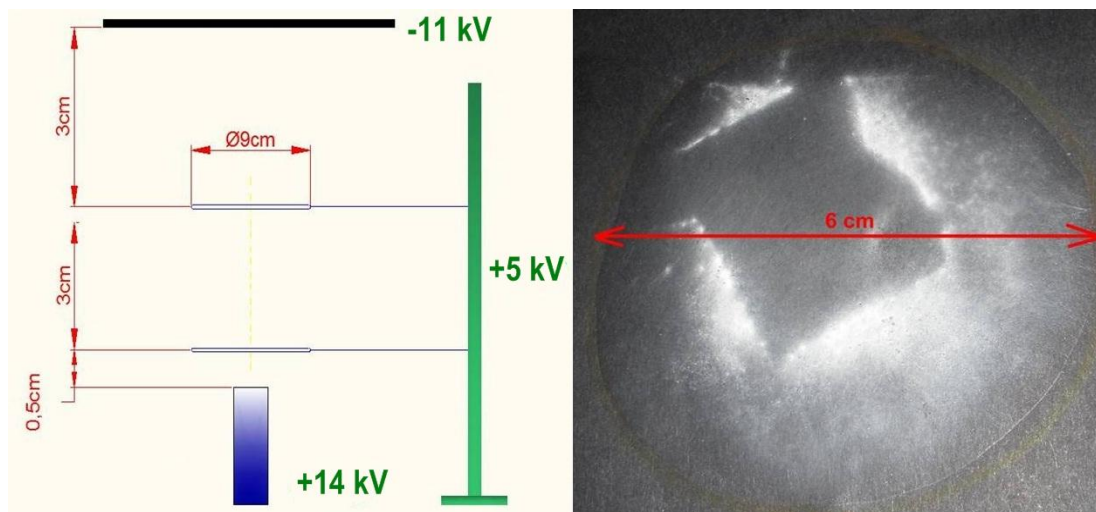


Obr. 6-5 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 1

Pokus č. 2

Další variací a snahou lépe kontrolovat polymerní proud byla na stojan přidána druhá čočka. V druhém pokusu zobrazeném na obrázku 6-6 je zobrazeno dosažení v podstatě stejného výsledku velikosti zvlákněného útvaru jako u prvního pokusu. Druhá čočka přinesla větší variabilitu při ukládání nanovláknenné vrstvy, kdy zvlákněný útvar tvořil kruhový tvar. Zde se ale začaly objevovat problémy s přichytáváním částí nanovláken na čočky. Polymerní proud se stal stabilnějším díky možnosti zachycení proudění polymerního proudu první čočkou, která byla umístěna ve vzdálenosti 0,5 cm od zvlákněvací tyčky.

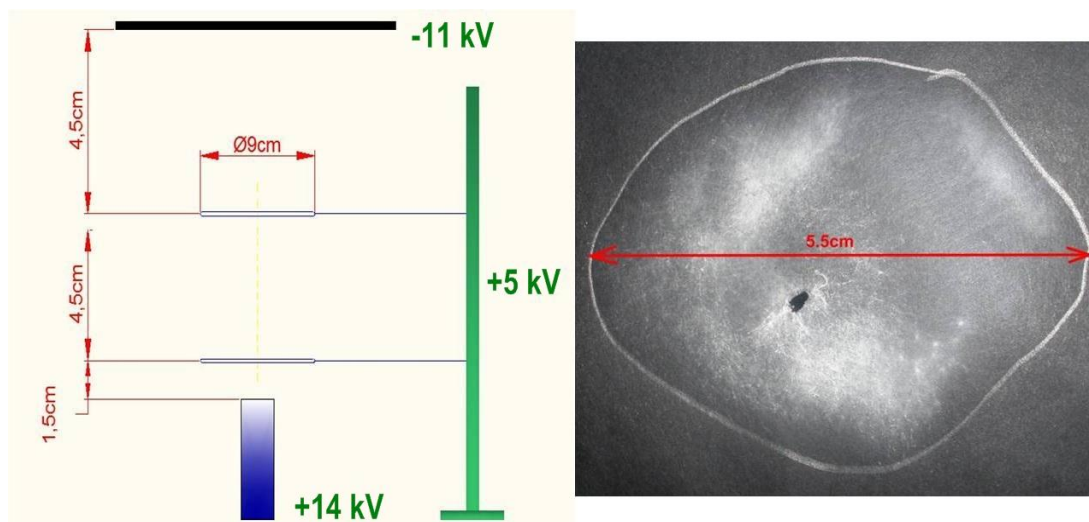
Druhá čočka byla od první nastavena ve vzdálenosti 3 cm. Vzdálenost druhé čočky od kolektoru byla posunuta na 3 cm.



Obr. 6-6 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 2

Pokus č. 3

Při dalším pokusu byla zachována stejná napětí na všech částech zařízení.

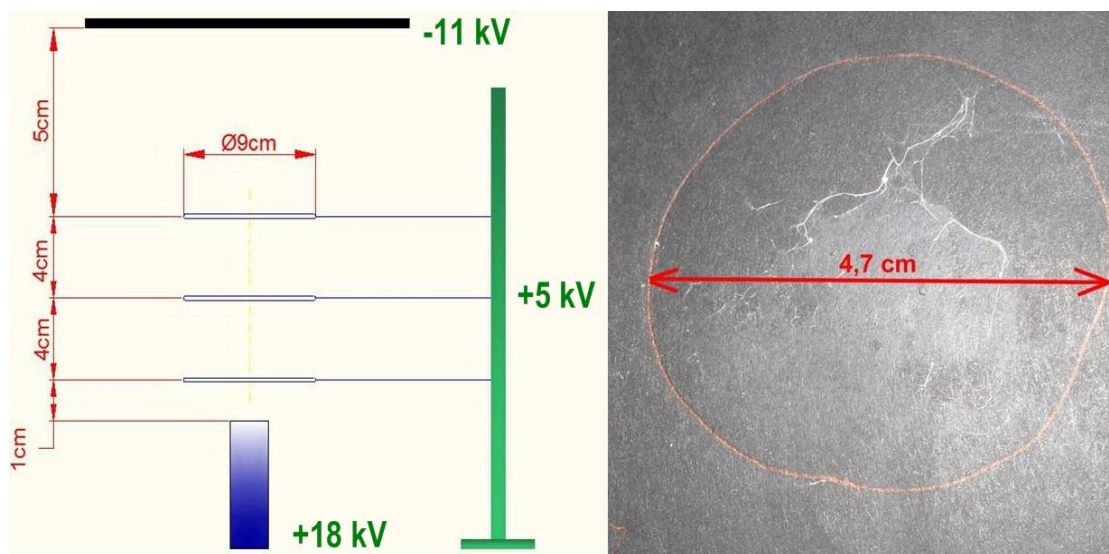


Obr. 6-7 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 3

Manipulováno bylo pouze se vzdálenostmi čoček od zvlákňovací tyčky kolektoru a také jejich vzájemné poloze. První čočka byla oproti tyčce vzdálena na 1,5 cm. Druhá čočka byla ve vzdálenosti 4,5 cm od první čočky a ve stejné vzdálenosti byla nastavena i druhá čočka od kolektoru. Při zvětšení těchto vzdáleností došlo ke zlepšenému usměrnění nanovláknenné vrstvy o 0,5 cm. Nanovláknenná vrstva je zdokumentována na obrázku 6-7. Výsledek fokusované vrstvy byl oproti minulému pokusu snížen o 0,5 cm.

Pokus č. 4

V dalším pokusu na obrázku 6-8 byla do zařízení přidána třetí usměrňovací čočka. Zobrazený výsledek zvlákněné vrstvy vykazoval velmi dobrou úroveň fokusování. Největší zvlákněný úsek měl hodnotu $4,7 \pm 0,3$ cm. Zvlákňovací čočka byla napojena na kladné napětí +18 kV.

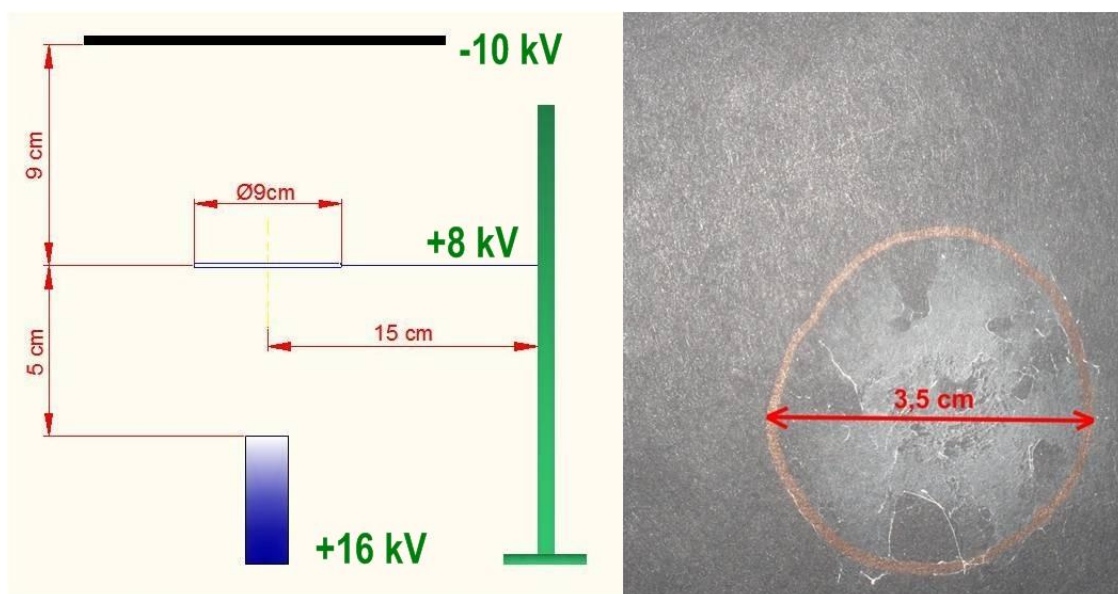


Obr. 6-8 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 4

Na čočky bylo přiváděno napětí +5 kV. Kolektor napájelo záporné napětí -11kV. Vzdálenost mezi tyčkou a první čočkou byla 1 cm. Vzdálenost mezi čočkami se nastavila na 4 cm. Kolektor byl od poslední čočky vzdálen 5 cm. Přes dobrý výsledek fokusované vrstvy docházelo k částečnému zachytávání nanovláknenné vrstvy na čočky.

Pokus č. 5

Z výše popsaných důvodů a obtížnosti zamezit nanášení a úletům nanovláknenné vrstvy se opět přešlo k fokusování pomocí jedné čočky. Z dosaženého výsledku je patrné, že velkou roli hraje i napětí přiváděné jak na zvlákňovací tyčku, fokusovací čočku, tak i na kolektor. Sestavení jednotlivých prvků zařízení na obr. 6-9 je shodné s pokusem č. 1. Variace byla pouze v nastavení vzdáleností jednotlivých komponent mezi sebou a v přivádění napětí na dané komponenty. Čočka byla od zvlákňovací tyčky umístěna ve vzdálenosti 5 cm. Čočka se posunula od kolektoru na vzdálenost 9 cm. Tyčka se napájela napětím + 16 kV, čočka + 8 kV a na kolektor přiváděné napětí činilo – 10 kV.

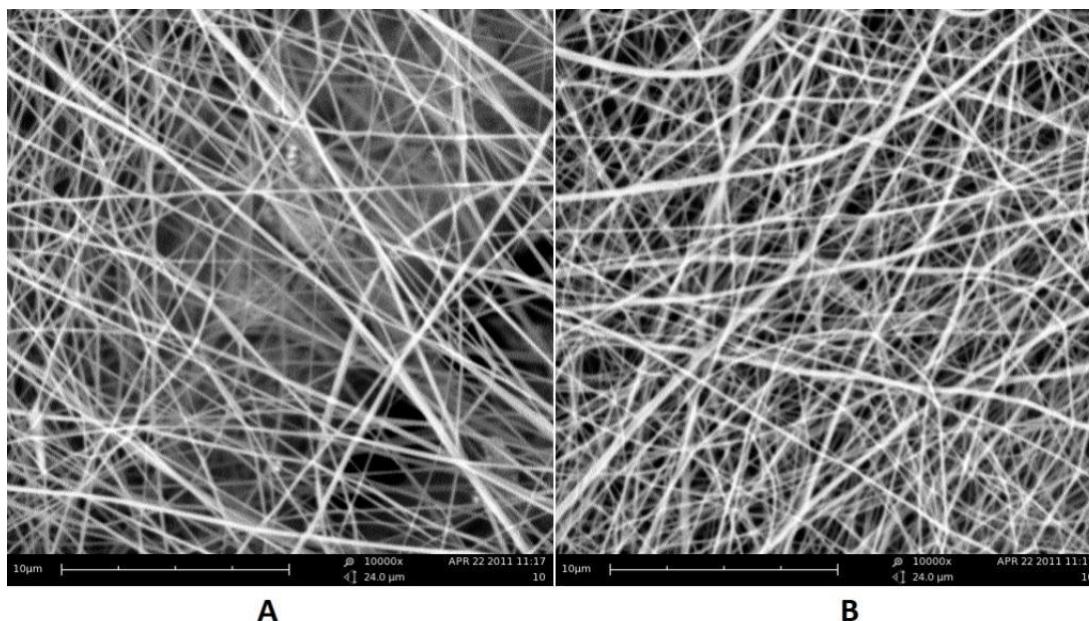


Obr. 6-9 Laboratorní zařízení a výsledek fokusace – pokus č. 5

Mikroskopická analýza vytvořených nanovláknenných vrstev

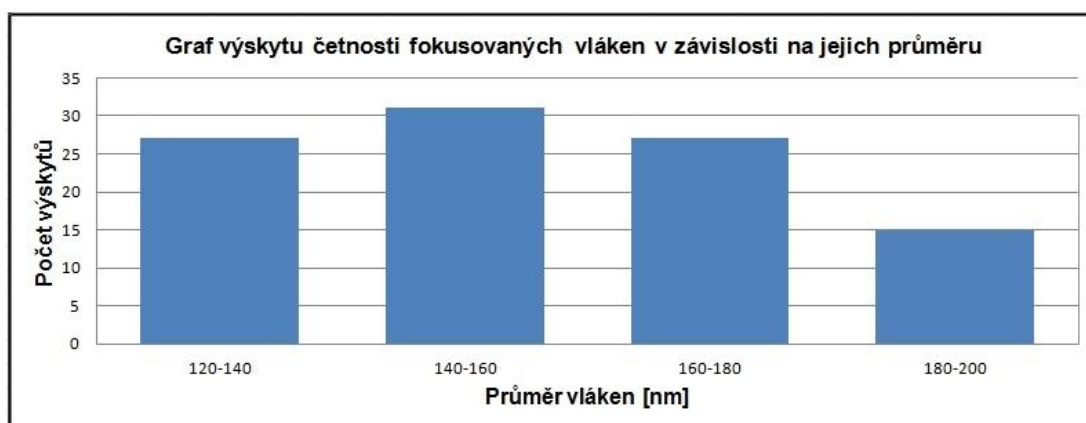
Na obrázku 6-10 je zachycena nanovláknenná vrstva zvlákňovaného polymeru ve zvětšení 10 000 oproti své reálné velikosti.

Porovnána jsou vlákna vyrobená pomocí metody fokusace – obrázek 6-10a s vlákny vyrobenými bez fokusace – obrázek 6-10b.



Obr. 6-10 Nanovláknenná vrstva v 10 000 násobném zvětšení

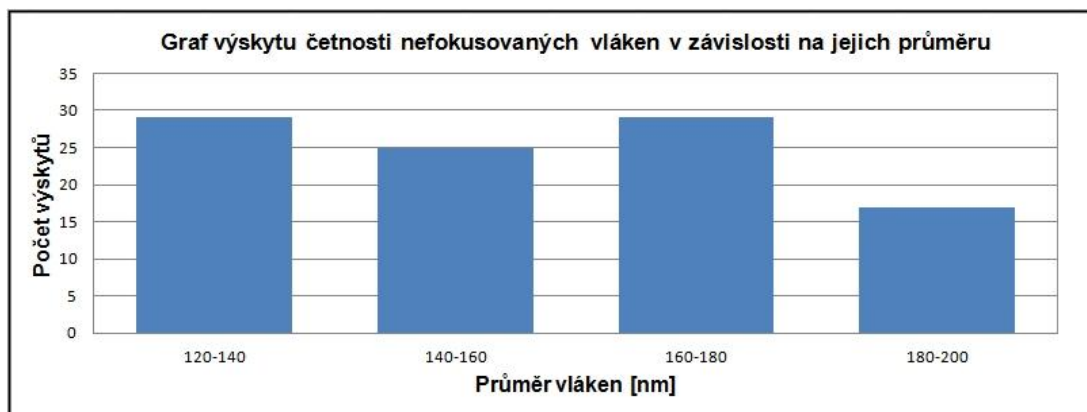
Níže jsou graficky znázorněny výsledky mikroskopové analýzy. Snímky byly pořízeny laboratorním mikroskopem. Výsledky zobrazují porovnání vrstvy vytvořené fokusováním a vrstvy vytvořené bez fokusovací metody. Na obrázku 6-11 je grafické znázornění průměru vláken a jejich četnosti ve zvlákněné fokusované vrstvě.



Obr. 6-11 Průměr vláken fokusované nanovláknenné vrstvy

Zdokumentování průměru vláken a jejich četnosti bez fokusace je graficky znázorněno na obrázku 6-12. V průběhu měření průměrů vláken bylo použito sto náměrů, které byly graficky zaznamenány dle četností průměru vláken.

Z grafů je patrné, že největší výskyt průměrů vláken se pohyboval v rozmezí od 120 do 180 nanometrů. Záměrem bylo porovnat vliv fokusace na velikost průměru samotných nanovláken.



Obr. 6-12 Průměr vláken nefokusované nanovláčenné vrstvy

Porovnávání parametry průměru vláken fokusovanou a nefokusovanou metodou nejsou totožné, ale jejich odchylka mezi sebou je zanedbatelná. V grafech je tedy možné vidět, že usměrňování nanovláčenné vrstvy nemá žádný vliv na výslednou velikost průměru nanovláken.

7. Diskuze

Z popsaných výsledků a dosažených teoretických znalostí v oblasti elektrostatického zvlákňování je zřejmé, jak moc je usměrňování nanovláknenné vrstvy komplikované. V úvahu je nutné brát velikost měděných kroužků a jejich geometrii, přiváděné napětí na tyčku, měděné kroužky, kolektor a počet jednotlivých kroužků. Důležité je také nastavení vzdálenosti měděných kroužků mezi sebou, vzdálenost kroužků od kolektoru a zvlákňovací tyčky. Z výše popsaného by se jako nejlepší možnou variantou mohlo jevit sestrojení zařízení s několika usměrňovacími kroužky. Variabilita by spočívala v manipulaci pohybu jednotlivých kroužků ve svislém směru na dálkové ovládání. Pro další modifikaci zařízení by bylo třeba zajistit přivádění napětí pro jednotlivé kroužky zvlášť. Tím by bylo možné daleko lépe manipulovat s nestabilitou polymerního proudu při zvlákňování. Zároveň by došlo i lepšímu nastavení a manipulaci s elektrostatickým polem, které by mohlo být nejprve simulováno pomocí mlžného zařízení zmíněného v práci. Sestrojení tohoto zařízení by ovšem vyžadovalo nemalé finanční prostředky a pravděpodobně i specializované pracoviště pro jeho výrobu. Největší problém takového zařízení bych viděl v odizolování jeho elektrického pojezdu, tak aby nedocházelo v procesu elektrostatického zvlákňování k vzájemnému zkratu napětí. Pokud by bylo vše dodrženo a podařilo by se zařízení sestavit, polymerní proud by se dal díky možnosti výškového nastavení jednotlivých kroužků během procesu elektrostatického zvlákňování lépe kontrolovat. Věřím, že takto by se dala vytvořit i daleko menší zvlákněná plocha, než která byla docílena během mých experimentů.

8. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sestavit zařízení, které bude schopné koordinovat polymerní proud během procesu elektrostatického zvlákňování a usměrnit jeho nanovláknennou vrstvu na kolektor.

Teoretická část bakalářské práce je zaměřena na metody přípravy nanovláken, historii elektrostatického zvlákňování, podstatu a problematiku samotného procesu electrospiningu, až po současný stav.

Rešeršní část je zaměřena na problematiku fokusace nanovláknenné vrstvy a vliv elektrostatického pole na daný proces. V experimentální části práce byla převzata metodika usměřňování polymerního proudu při procesu elektrostatického zvlákňování, které publikoval Deitzel. Sestavení zařízení a jeho následné modifikace však již probíhaly za pomoci dosažených poznatků z experimentů. Velkým přínosem pro práci byla možnost vyzkoušet si chování toku polymerního proudu mezi elektrodou a kolektorem při ovlivnění fokusovacími čočkami v grafické simulaci COMSOL Multiphysics 4.2. Po nastavení parametrů bylo v grafickém výstupu z programu COMSOL Multiphysics 4.2 viditelné, jak se bude polymerní proud teoreticky chovat. Znázorněna byla i reakce na fokusovací čočky, kterými byl polymerní proud usměřňován tak, aby nedocházelo k jeho odchýlení mimo čočky. Následně bylo pomocí mlžného zařízení možné již v reálných podmínkách nasimulovat chování polymerního proudu. Největší přínos mlžného zařízení jsem viděl v možnosti sledování reakce vodní páry na výškovou modifikaci jednotlivých komponent zařízení mezi sebou a přiváděného napětí k jednotlivým komponentám.

Po přenesení zkušeností a poznatků ze simulací bylo zjištěno, že nejlepší fokusace bez odletu nanovláknenné vrstvy se dosáhne při usměřňování polymerního proudu jednou elektrostatickou čočkou. Při porovnání nanovláknenné vrstvy, která byla zvlákňována bez usměrnění, nebyla zjištěna rozměrová odchylka od vláknenné vrstvy, která prošla fokusací.

9. Použité zdroje

- [1] DENNINGER, Fabia a GIESE, Elke. *Textil und Modelexikon*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag Frankfurt/Main, 2006. str. 484. ISBN: 3-87150-848-9
- [2] HE, Ji-Huan, et. al. *Electrospun Nanofibres and Their Applications*. Shawbur : iSmithers, 2008. str. 8, 10. ISBN: 978-1-84735-145-6.
- [3] STANGER, Jon, TUCKER, Nick and STAIGER, Mark. *Electrospinning*. New Zeland : Rapra Review Reports, 2005. str. 3-5. ISSN: 0889-3144.
- [4] HUANG, Z., M.; ZHANG, Y., Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Ft.tul.cz [online]. 2003 [cit. 2012-02-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/28.11.03%20dulezite.pdf>>
- [5] RUTLEDGE, G., C. et al. *Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine Fibers*. [online] 2002. [cit. 2012-02-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp02/M01-MD22-A2.pdf>>.
- [6] LUKÁŠ, David et al. *Physical principles of electrospinning: electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century*. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2009. stránky 79, 90, 116-120. ISBN 978-0-415-55823-5.
- [7] RAMAKRISHNA, Seeram et al. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. str. 10-15, 174 - 176. ISBN 981-256-415-2.
- [8] ANDRADY, A., L.,. *Science and technology of polymer nanofibers*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2008. str. 185, 223. ISBN 978-0-471-79059-4.
- [9] DEITZEL, J., M. et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. [online] 2001. [cit. 2012-01-14]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101003366>>.

- [10] Reneker. Electrospinning jets and polymer nanofibers. [online] 2008. [cit. 2012-03-18]. Dostupné z WWW:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108001407>>.
- [11] Electrospinning In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2012-01-15]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning>>
- [12] FASHANDI, H. a KARIMI, M. *Characterization of porosity of polystyrene fibers electrospun at humid atmosphere*. [Online] 2012. [cit. 2012-12-16]. Dostupné z WWW:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112003917>>.
- [13] www.humosoft.cz. [Online] [cit. 2012-12-16] Dostupné z WWW:
<<http://www.humosoft.cz/produkty/comsol>>.